

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Abolghassem GHALAMSI AH

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la chromatographie des gaz de l'air

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. CAUCHOIS

BOUSSIÈRES

LEFORT

Président

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Abolghassem GHALAMSI AH

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la chromatographie des gaz de l'air

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. CAUCHOIS

Président

BOUISSIÈRES

LEFORT

Examineurs



PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	NOIROT	T Evolution des êtres organisés
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	PANNETIER	T Chimie (Orsay)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.)
PREVOST	T Chimie organique	PULLMANN	T Chimie théorique
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TEISSIER	T Zoologie	TONNELAT	T Biol. physico-chimique
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	VILLE	T Econométrie
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	DODE	T Chimie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	FREYMAN	T Recherches Physiques
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
COULOMB	T Physique du Globe		T Electronique (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie	ARNOULT	T Physique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHAPELLE	T Mathématiques (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DELANGE	T Mathématiques générales (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	DENY	T Mécanique théorique des fluides
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Géologie
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	LUCAS G.	T Chimie Physique
GAUTHERET	T Biologie (PCB)	ALLARD	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	BERTHELOT	T Météorologie
A. THOMAS	T Biol. cellulaire		T Psychophysiol.
ARNULF	T Optique appliquée	BRICARD	T Physique des Solides (Orsay)
M. MORAND	T Physique Enseignement	Mme ALBE-FESSARD	T Chimie Organ. Structurale
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	FRIEDEL	T Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	M. JULIA	T Physico-chimie des Rayonnements
DANJON	T Astronomie	LENDER	T Electrochimie
PETIT	T Biologie maritime	MAGAT	T Biochimie cellulaire
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	Mlle QUINTIN	T Physiologie animale (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	MONOD	T Analyse numérique
EICHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)	BENOIT	T Chimie analytique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	DE POSSEL	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHARLOT	T Chimie (Orsay)
THELLIER	T Physique du Globe	LEMEE	T Chimie (P.C.B.)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	GUERIN	T Physique (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	CHATELET M.	T Physique (S.P.C.N.)
PONCIN	T Mécanique générale	JEAN	T Biol. Anim. (S.P.C.N.) (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	MATTLER	T Electronique (Orsay)
QUELET	T Chimie organique	BERGERARD	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	BERTIN	T Thermodynamique et Mécanique Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.	BOUSSIERES	T Géologie appliquée
CUVILLIER	T Micropaléontologie	Mme COUTURE	T Biologie animale (P.C.B.)
JUNG	T Pétrographie	ELLENBERGER	T Botanique tropicale (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	FRANC	T Physiologie animale (P.C.B.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	SCHNELL	T Biologie animale (P.C.B.)
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)	STOLKOWSKI	T Chimie Biologique (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère	ACHER	T Biologie
DESTOUCHES	T Théories physiques	BAUDOIN	T Biologie animale
AMIEL	T Chimie des solides	BEAUMONT	T Géophysique Ionosphère
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	BLAMONT	T Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques	BOUREAU	T Physique (M.G.P.)
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	CURIE D.	T Géologie
MAY	T Zoologie (Orsay)	DURAND-DELGA	T Chimie Organique (Orsay)
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	FREON	T Physiologie végétale
FELDMANN	T Biol. végétale (P.C.B.)	HELLER	T Calcul des Probabilités
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)	TORTRAT	T Géologie (S.P.C.N.)
JOST	T Physiologie comparée	CALLEUX	T Physique (P.C.B.)
FORTET	T Calcul des Probabilités	MAGNAN	T Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.	DAUDEL	T Biologie Végétale (S.P.C.N.)
CHOUARD	T Physiologie végétale		T Mécan. Analytique et méca. céleste.
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	Mlle FOURCROY	T Physiologie Générale
BRELOT	T Calcul différentiel	Mlle VEIL	T Microbiologie
NORMANT	T Synthèse organique générale	LWOFF	T Mécanique physique et Expérimentale
BENARD	T Chimie (E.N.S.C.P.)	SIESTRUNCK	T Métallurgie (Orsay)
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)		T Physique P.C.B. (Orsay)
DUGUE	T Statistiques mathém.	LACOMBE	T Mécanique générale
SOULAIRAC	T Psychophysologie	BROCHARD	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)	CABANNES	T Mécanique générale (Orsay)
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	LESEUR	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
KIRRMANN	T Théories chimiques	MAZET	T Mécanique des fluides
CHADEFAUD	T Botanique	CAIRE	T Physiologie animale Orsay
Mlle LE BRETON	T Physiologie	COMOLET	T Physique de l'exosphère
SALEM	T Mathématiques générales	CORABOEUF	T Botanique II (Orsay)
LELONG	T Mathématiques générales	DELLOUE	T Biologie animale PCB
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	GORENFLOT	T Chimie SPCN (Orsay)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	HOUILLO	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	JULLIEN J.	T Antropologie
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	MALGRANGE	T Botanique II (Orsay)
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	OLIVIER	T Physique ENS (Orsay)
PISOT	T Calcul des Probabilités	NOZERAN	T Botanique (Orsay)
ROCH	T Géologie	BLANC-LAPIERRE	T Mathématiques (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	CHEVAUGEON	T Mathémat. ENS féminines
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	KAHANE	T Astronomie (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	SAMUEL	T Mécanique céleste
LENNUIER	T Physique (P.C.B.)	KOURGANOFF	T Physique SPSCN
RIZET	T Génétique (Orsay)	THIRY	T Physique PCB
ROUTHIER	T Géologie appliquée	ABELES	T Géologie
Mme TONNELAT	T Relativité	AMAT	T Physique Nucl. et radioactivité
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	AUBOUIN	T Biologie marine (Villefranche/mer)
SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Mathématique MPC
ALGRAIN	T Electrotechn. générale	BOUGIS	T Géologie historique (Orsay)
BRUSSET	T Chimie minérale	BRUHAT	T Physique MGP (Orsay)
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	BRUNN	T Mathématique Propé (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	CHABBAL	T Physique théorique (Orsay)
Mme HUREL-PY	T Biol. vég. (P.C.B.)	DEHEVELS	T Géologie SPCN
PIAUX	T Chimie (S.P.C.N.)	DESPAGNAT	T Génétique
BRUN	T Mécanique exper. des Fluides	FURON	T Biologie végétale PCB
LEDERER	T Chimie biologique	Mme GANS	T Physique (CUS Orléans)
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	GENEVES	T Pétrographie
Mme LELONG	T Mathem. (E.N.S.)	GUILBERT	T Biologie générale
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)	HUPE	T Analyse numérique
COTTE	T Physique (M.P.C.)	HOLLANDE	T Chimie PCB
DUBOIS J.E.	T Chimie (M.P.C.)	LIONS	T Physique propédeutique
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)	MAITTE	T Géologie appliquée
MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay)	MEYER	T Biologie générale
OLMER	T Energétique G ¹²	NICOLAS	T Pétrographie
ROUAULT	T Physique	PANUGEL	T Mécanique théor. des Fluides
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	RAVIER	T Electronique
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	ROSEAU	T Chimie P.C.B.
BROSSEL	T Physique atomique	ROUBINE	T Electronique
BUSER	T Biologie animale (P.C.B.)	SILBER	T Théories Physiques.
CAMUS	T Biologie végétale (P.C.B.)	UEBERSFELD	
CASTAING	T Physique (Orsay)	YVON	
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie		
MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)		

Nous tenons à exprimer respectueusement notre reconnaissance à Monsieur le Haut-Commissaire à l'Energie Atomique qui a bien voulu nous autoriser à travailler au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Nous présentons nos plus vifs remerciements à Mademoiselle CAUCHOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour la sympathie et l'intérêt qu'elle a bien voulu nous manifester et pour les conseils qu'elle nous a donnés.

Que Monsieur le Professeur BOUISSIERES et Monsieur le Professeur LEFORT trouvent ici l'expression de notre reconnaissance pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'être Membres de notre Jury.

Nous prions Monsieur DUHAMEL, Chef du Service de Contrôle des Radiations et de Génie Radioactif d'accepter l'expression de notre profonde gratitude pour l'aide matérielle et pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservés dans son Service.

Nous remercions bien sincèrement Monsieur H. FRANCOIS et Monsieur P. SIGLI qui nous ont suivi tout au long de ce travail et nous ont fait bénéficier d'encouragements et de conseils qui nous ont été précieux.

Nous voulons remercier également Monsieur C. GRENIER pour l'aide efficace qu'il nous a apportée avec tant de compétence et d'amitié.

Nous exprimons aussi notre vive gratitude à Madame EICHNER, Secrétaire Générale de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires pour la bienveillante compréhension qu'elle a bien voulu nous manifester.

Nous remercions Monsieur le Directeur des Relations Extérieures et des Programmes, Monsieur le Directeur du Département des Relations Extérieures ainsi que la Direction de l'Association pour l'Organisation de Stage de Techniciens Etrangers dans l'Industrie Française pour l'appui matériel dont elle a su nous faire profiter.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA SÉPARATION DE QUELQUES GAZ
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

INTRODUCTION

Le problème qui nous était posé était d'essayer de séparer certains gaz radioactifs tels que ^{85}Kr , ^{127}Xe , ^4A , $^{14}\text{CO}_2$.

Nous avons l'intention de mettre au point une méthode analytique qui, dans le cas d'une contamination radioactive de l'atmosphère, permette de séparer chaque constituant gazeux et de mesurer la radioactivité éventuelle de chaque fraction.

Nous avons étendu notre domaine d'investigations à tous les gaz rares, à l'air, à l'hydrogène, et à quelques composés gazeux du carbone (CO , CO_2 , CH_4). Afin de faciliter nos recherches, nous avons préféré travailler en premier lieu avec des gaz inactifs et tenter de réaliser les conditions expérimentales les plus favorables pour la séparation de ces différents gaz.

La chromatographie en phase gazeuse nous a semblé être une technique de choix pour réaliser ces analyses. On pourrait adopter comme définition d'une telle méthode, celle que donne, très généralement, A. I. M. KEULEMANS [1] : "La chromatographie est une méthode physique de séparation, dans laquelle les composés que l'on désire séparer sont distribués entre deux phases, l'une de ces phases constituant une couche stationnaire de grande surface, l'autre étant un fluide qui circule à travers la couche stationnaire".

Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, le fluide est évidemment un gaz.

La phase stationnaire peut être :

- soit un solide doué de propriétés d'adsorption. On dit alors qu'il s'agit de chromatographie d'adsorption ou encore de chromatographie gaz-solide,
- soit un liquide imprégné sur un support solide. On parle alors de chromatographie gaz-liquide ou de chromatographie de partage.

D'après A. I. M. KEULEMANS [1], la chromatographie gaz-solide semblerait bien adaptée à la séparation des mélanges gazeux dont les constituants ont des points d'ébullition assez bas.

D'autre part, JANÁK [2] a tenté des séparations analogues en utilisant la chromatographie gaz-solide.

C'est finalement sur cette technique dont la mise en oeuvre nous avait paru relativement facile, que notre choix s'est porté.

La première partie de ce travail traite de la manière dont s'effectue une séparation sur colonne et quels sont les facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les séparations. Les conditions expérimentales pour effectuer ces diverses analyses sont étudiées en détail, et, de plus, nous avons essayé de réaliser une analyse quantitative.

Dans la seconde partie de cet exposé, nous décrivons un nouveau détecteur d'ionisation utilisant un émetteur α .

En comparant les résultats obtenus dans la 1^{ère} partie de ce travail, avec ceux fournis par le détecteur d'ionisation, nous montrons que ce dernier donne de meilleurs résultats et que la sensibilité est nettement améliorée.

CHAPITRE I

I - LA SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE

1°) Terminologie

La chromatographie en phase gazeuse est une technique tout à fait récente, puisqu'elle fit son apparition en 1952 avec les travaux de JAMES et MARTIN [3]. Dérivée de la chromatographie liquide, la chromatographie en phase gazeuse emploie toujours une phase adsorbante contenue dans une colonne sur laquelle circule la phase gazeuse. Avant d'aborder plus avant la technique proprement dite de la chromatographie, il est bon de préciser la signification d'un certain nombre de termes devenus usuels.

Nous avons vu qu'on distingue une "phase fixe" appelée encore "phase stationnaire" constituée par l'ensemble du remplissage de la colonne et une "phase mobile" constituée par le gaz qui circule sur cette colonne.

Ce gaz comprend les "solutés" ou composés qu'on désire séparer, véhiculés par un gaz porteur ou "gaz vecteur".

Un ensemble de chromatographie comprendra, dans l'ordre dans lequel elles se présentent, les parties suivantes:

- une réserve de gaz (gaz porteur)
- un système d'introduction du mélange gazeux à séparer
- la colonne de chromatographie avec généralement un débitmètre précis à l'entrée et à la sortie de la colonne
- un système de détection.

Suivant le type du détecteur utilisé la forme de la courbe d'enregistrement peut être différente. Dans notre travail, nous avons utilisé un "détecteur différentiel" qui permet de mesurer la concentration instantanée des solutés dans la phase mobile juste à la sortie de la colonne. Le tracé d'un tel détecteur est une courbe en "pics" (fig. 1), chacun des pics correspondant à un soluté. Nous étudierons en détail dans le chapitre.(II) le fonctionnement du détecteur que nous avons utilisé.

Si le détecteur est du type intégral, il somme les quantités intrinsèques des différents solutés, et l'enregistrement se présente sous forme d'une courbe en gradins.

Nous allons maintenant examiner un enregistrement dû à un détecteur de type différentiel.

Lorsque le gaz porteur balaie la cellule de détection, l'enregistreur décrit une ligne continue appelée "ligne de base". Sur cette ligne de base, le point d'introduction d'un échantillon est pris comme origine. A compter du point d'injection, on peut mesurer les distances le long de la ligne de base, soit en unités de longueur, soit en unités de temps, soit en unités de volume, puisque le déroulement de l'enregistreur se fait à vitesse constante. L'apparition d'un soluté dans le gaz vecteur se traduit par un pic. Ce pic est caractérisé par sa hauteur et sa largeur à mi-hauteur. La distance du sommet du pic au point d'introduction suivant l'unité choisie s'appellera distance de rétention d_r , temps de rétention t_r , ou volume de rétention v_r . Notons que le volume de rétention est égal au produit du temps de rétention par le débit du gaz porteur.

Généralement, on choisit le volume de rétention comme grandeur caractéristique. Les volumes de rétention, pour une colonne donnée et dans des conditions de travail identiques (température, débit), sont des grandeurs caractéristiques des solutés.

On peut avoir besoin pour des analyses quantitatives de mesurer l'aire des pics. Plusieurs techniques ont été proposées. On peut évaluer sa surface, soit par planimétrie, soit en découpant puis en pesant les pics, soit en assimilant le pic à un triangle et en faisant le produit de sa hauteur par la largeur à mi-hauteur (cas idéal d'un pic en courbe de GAUSS). Ces méthodes sont approximativement équivalentes et donnent des résultats voisins. Nous avons généralement utilisé la dernière technique qui semble avoir été adoptée par la plupart des auteurs.

Au préalable, il convient de limiter le pic en traçant les tangentes aux points d'inflexion de façon à éliminer les perturbations dues à l'entrée et à la sortie du soluté dans le détecteur.

2°) Les différentes méthodes de la chromatographie

L'analyse par chromatographie peut être menée de trois manières différentes :

a) le développement par élution est une méthode dans laquelle un petit échantillon de gaz à analyser est introduit au début de la colonne tandis que le gaz porteur circule à débit constant,

b) dans l'analyse frontale, on introduit de manière continue une quantité relativement importante des gaz à analyser diluée constamment dans le gaz vecteur,

c) dans le développement par déplacement, une quantité finie de soluté est introduite dans le haut de la colonne. Le gaz vecteur contient une substance très fortement adsorbée, et les solutés initialement adsorbés sont "déplacés".

Nous ne ferons pas ici la théorie de ces trois méthodes. On peut trouver ces développements dans les traités généraux de chromatographie (1) (4).

Nous donnerons simplement une théorie sommaire du développement par élution utilisé dans notre travail, permettant de comprendre comment deux solutés peuvent être séparés après passage sur une colonne adsorbante.

3°) Développement par élution

Supposons qu'on introduise en haut de la colonne un mélange de deux solutés A et B en quantités égales, le composé B étant plus fortement adsorbé que le composé A.

En haut de la colonne, après un temps très court, il existe une zone de l'adsorbant sur laquelle sont fixés les 2 gaz.

La quantité de B fixée sur l'adsorbant est plus grande que celle de A, et dès lors, la zone qu'occupe A est plus étendue que celle occupée par B (fig. 2). Le passage du gaz porteur va déplacer ces bandes le long de la colonne, la bande de A se déplaçant plus rapidement que la bande de B. A l'extrémité de la colonne, on peut espérer, si sa longueur est suffisante, que les deux zones soient complètement séparées.

A. I. M. KEULEMANS [5] donne une explication mathématique très simplifiée pour expliquer ce phénomène de séparation. Si l'unité de longueur de la colonne contient G_s grammes d'adsorbant et V_g ml de gaz, la quantité totale Q de soluté contenue par unité de longueur de colonne est :

$$Q = V_g C_g + G_s C_s \quad (1)$$

où C_g et C_s sont les concentrations du soluté dans la phase gazeuse et sur la phase solide respectivement.

Le passage d'un volume ΔV de gaz porteur produira un déplacement Δx de la bande. Sur le front de la zone du soluté une section de longueur Δx qui était originalement vierge de soluté en contiendra maintenant la quantité $Q \cdot \Delta x$, le volume gazeux correspondant étant $\Delta V \cdot V$.

Initialement, ce volume ΔV contenait $C_g \cdot \Delta V$ du soluté. La conservation de la matière requiert que : $Q \cdot \Delta x = C_g \cdot \Delta V$, soit :

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \frac{C_g}{Q} = \frac{1}{\frac{Q}{C_g}} \quad (2)$$

Remplaçant Q par sa valeur tirée de (1) :

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \frac{1}{V_g + G_s \frac{C_s}{C_g}} \quad (3)$$

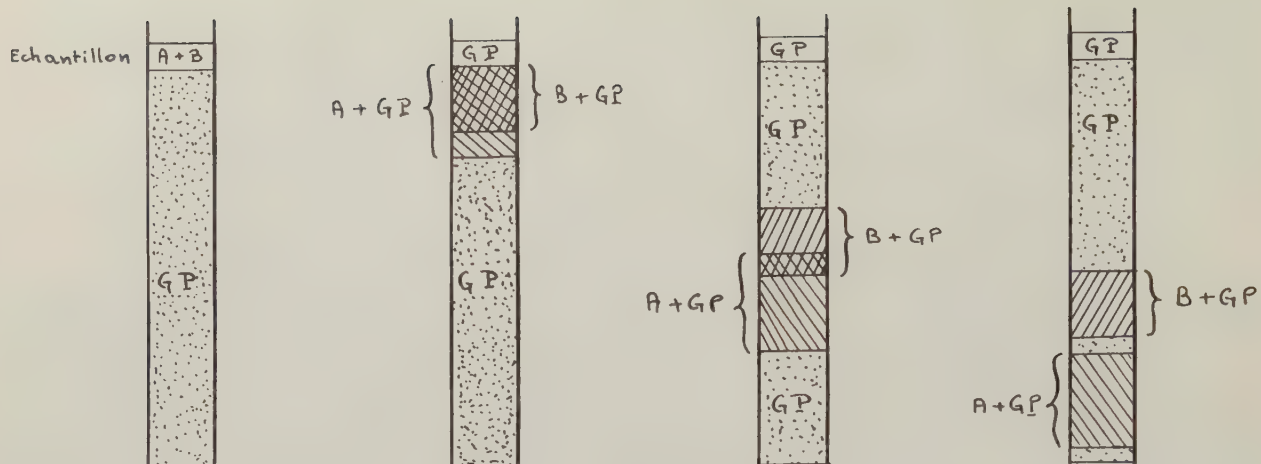


Fig. 2 - d'après A. I. M. KEULEMANS [5] Développement par élution de deux solutés A et B, B étant plus adsorbé que A ; GP est le gaz porteur

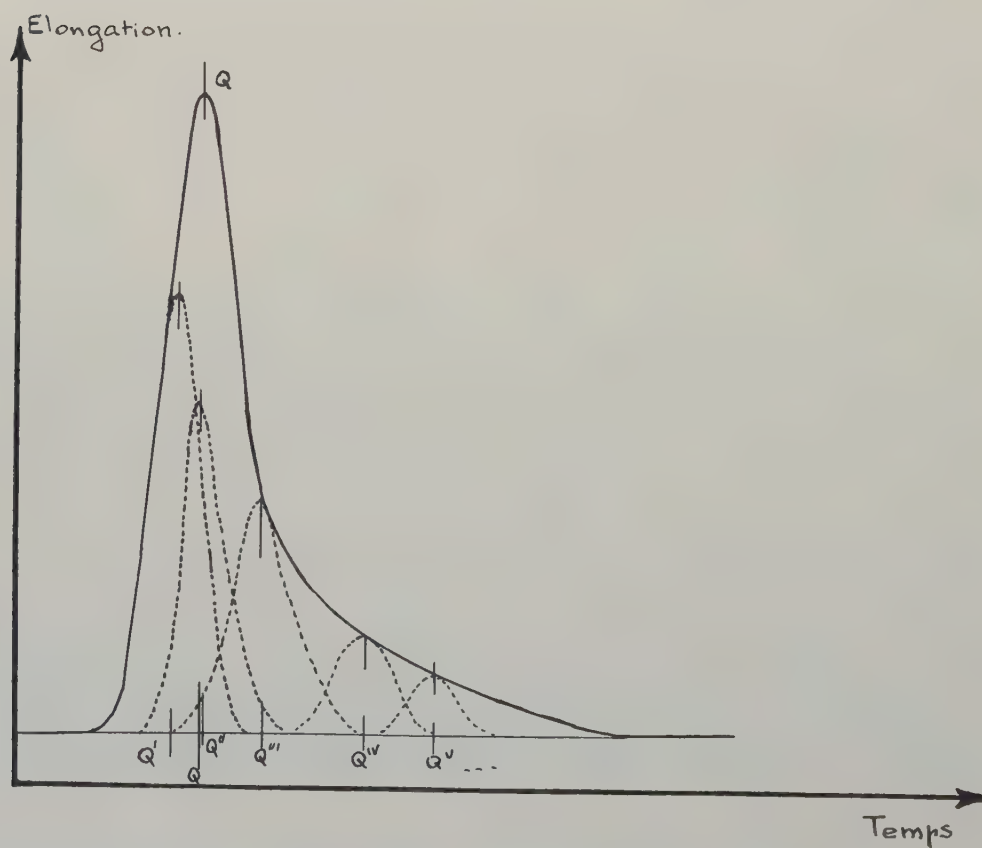


Fig. 2 bis - d'après J. JANÁK [6]

Lorsque le terme $\frac{C_s}{C_g}$ est grand, c'est-à-dire lorsque le gaz considéré est fortement adsorbé, la vitesse de transport est faible. Les gaz les moins adsorbés sortiront donc les premiers de la colonne.

L'introduction simultanée de plusieurs solutés se traduira par la formation de bandes, migrant à des vitesses différentes, provoquant ainsi la séparation des constituants du mélange initial.

Soit $C_s = f(C_g)$ l'isotherme d'adsorption d'un soluté sur l'adsorbant considéré.

Si $\frac{C_s}{C_g}$ est constant, l'isotherme est alors linéaire et toute la bande se déplace à vitesse constante sans qu'il y ait déformation. Sur l'enregistrement, ceci se traduira par un pic symétrique.

Par contre, si $\frac{C_s}{C_g}$ n'est pas constant, l'isotherme n'est pas linéaire.

A l'intérieur d'une bande, les parties pour lesquelles le rapport $\frac{C_s}{C_g}$ est petit se déplacent plus rapidement et forment un front abrupt à la zone. Au contraire, les parties pour lesquelles $\frac{C_s}{C_g}$ est grand se déplacent plus lentement et se trouvent bientôt à l'arrière de la bande formant une partie traînante appelée "queue".

JANAK [6] essaie d'interpréter différemment le phénomène. Le coefficient de partage du soluté entre phase adsorbante et phase mobile $k = \frac{C_s}{C_l}$ est donné d'après JANAK par une relation du type :

$$k = A \exp \left(\frac{Q}{RT} \right)$$

où A est une constante

R la constante des gaz parfaits

T la température

et Q la chaleur d'adsorption du gaz sur l'adsorbant.

La structure des adsorbants classiques est telle qu'il existe des sites d'adsorption d'énergies différentes rendant l'adsorption non uniforme ; dès lors, le coefficient k varie avec la concentration de la substance adsorbée.

Si un seul type de sites existait, le coefficient k serait constant, et JANAK considère qu'on aurait alors un pic symétrique.

S'il y a des sites d'énergies variées, la courbe d'élution globale est obtenue en faisant la somme de toutes les courbes d'élution partielles, chacune d'elles correspondant à un seul type de centres actifs. C'est ainsi que JANAK explique le phénomène de queue (fig. 2 bis).

Il a donc proposé de rendre la distribution des sites la plus homogène possible de manière à supprimer ce phénomène gênant. Pour cela, il indique diverses techniques :

- par préparation de solides présentant un réseau cristallin approprié (7) (8)
- blocage de centres actifs avec un liquide approprié (9)
- blocage de centres actifs avec un gaz fortement adsorbé (10)
- préparation de centres actifs sur des supports convenables (6)

II - FACTEURS SUSCEPTIBLES D'AFECTER LES SEPARATIONS

1°) Dimensions de la colonne

L'efficacité d'une colonne, c'est-à-dire son aptitude à séparer les constituants d'un mélange gazeux, dépend tout d'abord de sa longueur. On conçoit bien que les bandes de gaz adsorbés migrant à des vitesses différentes soient plus nettement séparées au bout d'un parcours plus grand. On ne peut toutefois allonger indéfiniment la longueur des colonnes. En chromatographie d'adsorption la longueur moyenne est de l'ordre de quelques mètres.

Le diamètre des colonnes intervient également de façon certaine, une augmentation du diamètre entraînant une diminution du pouvoir de résolution de la colonne.

Leur diamètre moyen se situe entre 3 et 6 mm (11) mais peut atteindre 40 mm (12)

La diminution d'efficacité due à l'augmentation du diamètre de la colonne peut être compensée par un allongement. C'est ainsi qu'en multipliant le diamètre par un facteur 7, on retrouve la même efficacité en allongeant la colonne de 50 % de sa valeur primitive (13).

2°) L'adsorbant

La colonne est remplie par un adsorbant qui peut être en chromatographie gaz-solide l'alumine, le charbon actif, les gels de silice, ou les zéolithes de calcium connus sous le nom de tamis moléculaires.

Afin de rendre l'adsorbant homogène, il est bon de le pulvériser, puis de le tamiser. D'après J. H. GRIFFITHS, D. JAMES et C. PHILLIPPS [14 et 15], le pouvoir de séparation est d'autant plus grand que les grains sont plus petits. On est toutefois limité dans cette voie, puisque des grains trop fins vont provoquer un tassement et s'opposer à la circulation du gaz vecteur. D'après P. CHOVIN [16] un compromis raisonnable est le tamis AFNOR n° 26.

3°) La température de la colonne

Nous verrons plus en détail, lors de l'exposé de nos résultats expérimentaux, l'influence de la température sur les séparations. Disons cependant qu'une température élevée diminue généralement les temps de rétention, évidemment au détriment du pouvoir séparateur de la colonne.

La température de la colonne doit donc être fixe pendant la durée de l'expérience, et ceci nécessite l'emploi d'une enceinte thermostatée.

Le choix de la température de l'expérience est déterminé par des considérations pratiques : durée d'une expérience ou qualité de la séparation par exemple.

Enfin, signalons qu'une technique où la température varie constamment a été également employée permettant l'analyse d'échantillons dont les constituants avaient des points d'ébullition très éloignés.

4°) Nature du gaz porteur

Théoriquement, tous les gaz pourraient être indifféremment utilisés comme gaz porteur. En fait, le système de détection dictera le choix du gaz vecteur afin que la sensibilité soit la plus grande possible.

Nous verrons par la suite le développement de cette idée. Les gaz les plus utilisés sont l'hydrogène, l'hélium, l'azote et le gaz carbonique.

5°) Influence du débit du gaz vecteur

La vitesse de déplacement du gaz vecteur dans la colonne est un facteur important de l'efficacité. Le pouvoir de séparation varie en effet avec le débit, une augmentation de débit provoquant une diminution du temps de rétention.

On mesure généralement la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne. Cette dernière est très souvent égale à la pression atmosphérique. Le débit est mesuré à l'entrée de la colonne et il est le plus souvent compris entre 10 et 400 ml/mn.

Nous étudierons par ailleurs l'influence du débit sur les séparations et la recherche d'un débit optimal.

6°) Introduction de l'échantillon : son volume

Le problème lors de l'introduction d'un échantillon est de perturber le moins possible le débit du gaz vecteur, de manière à n'entraîner qu'une discontinuité infime.

Les solutions proposées sont variées et peuvent se ramener à l'introduction d'un volume calibré d'échantillon à l'aide d'un "by-pass".

Le volume de l'échantillon injecté en tête de colonne ne doit pas être trop grand afin de ne pas la surcharger et on peut dire que la séparation sera d'autant meilleure que le volume injecté sera plus petit. Généralement, les volumes utilisés sont compris entre 0,2 et 5 ml.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE

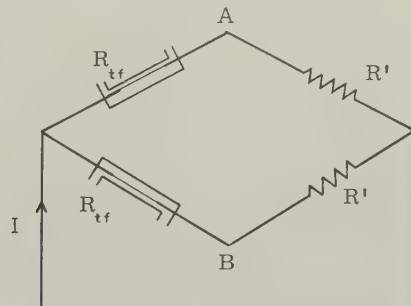
L'appareil de chromatographie utilisé est un appareil JOBIN et YVON, type Bretagne.

Sur l'appareil du commerce, la détection se fait à l'aide de cellules de conductivité thermique qu'on appelle catharomètre.

Un fil fin disposé suivant l'axe d'un cylindre est chauffé électriquement, avec une énergie constante. Toute variation de la conductivité thermique de l'atmosphère gazeuse qui entoure le fil provoque une variation de sa résistance.

Si ce fil constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone, préalablement équilibré, une variation dans la composition de l'atmosphère gazeuse provoque un déséquilibre et il apparaîtra une tension $V_A - V_B = E$.

En fait, le montage est un montage différentiel comportant deux cellules identiques dans chacune des branches. Tandis que dans l'une de ces cellules circule le gaz porteur pur, dans l'autre circule le mélange gaz vecteur + gaz à détecter qui provoque le déséquilibre du pont.



La théorie du fonctionnement de ces cellules a été faite par plusieurs auteurs, notamment par A. I. M. KEULEMANS [17] et W. A. WISEMAN [18] [19].

En première approximation, si on chauffe un fil tendu dans une atmosphère gazeuse limitée, un équilibre s'établit entre la chaleur fournie par le courant et celle transportée par conduction aux parois de la cellule.

Soit : i le courant dans le fil

R_{tf} la résistance du fil à sa température moyenne t_f

t_e la température de la paroi de la cellule

K_g la conductivité thermique du gaz porteur à la température moyenne $t_m = \frac{1}{2}(t_f + t_e)$

a une constante instrumentale qui dépend de la géométrie de la cellule (33) ($a = 2 \pi l / \text{Log} \frac{r_e}{r_f}$)

avec :

l longueur du fil

r_e rayon de la cellule

r_f rayon du fil

alors, l'équilibre calorifique s'écrit :

$$R_{t_f} i^2 = a K_g (t_f - t_e) \quad (1)$$

La résistance d'un conducteur varie avec la température suivant la relation classique :

$$R_t = R_o (1 + \alpha t) \quad (2)$$

Un changement de composition de l'atmosphère gazeuse dans la cellule, entraîne une variation ΔK de la conductivité K_g , se traduisant par une variation Δt de la température t_g du fil. Si l'énergie totale $R_{t_f} i^2$ reste constante, l'équation (1) nous conduit à écrire :

$$K_g (t_f - t_e) = (K_g + \Delta K) (t_f + \Delta t - t_e)$$

en négligeant les termes du second ordre, on obtient :

$$\Delta t = \frac{\Delta K}{K_g} (t_f - t_e)$$

Cette variation de température entraîne une variation ΔR de la résistance du fil

$$\Delta R = \alpha R_o \cdot \Delta t = \frac{\alpha}{1 + \alpha t_f} R_{t_f} \frac{\Delta K}{K_g} (t_f - t_e)$$

Si le pont de Wheatstone est tel que $R' = b R_t$ et si I est le courant d'alimentation du pont, la différence de potentiel E due au déséquilibre est :

$$E = \frac{\Delta R}{4} I \frac{2b}{1+b}$$

ou

$$E = \frac{1}{4} R_{t_f} I \frac{\alpha (t_f - t_e)}{1 + \alpha t_f} \frac{\Delta K}{K_g} \frac{2b}{1+b}$$

ce qu'on peut encore mettre sous la forme en tenant compte de (1), et en remarquant que $i = \frac{I}{2}$

$$E = \frac{1}{16a} R_{t_f}^2 I^3 \frac{\alpha}{1 + \alpha t_f} \frac{\Delta K}{K_g^2} \frac{2b}{1+b}$$

ou

$$E = A \frac{\Delta K}{K_g^2} \quad (3)$$

Dans un domaine de concentration limité et si le détecteur est linéaire, on peut écrire :

$$E = x \sigma_d \quad (4)$$

où x est la fraction molaire du soluté dans le gaz vecteur et σ_d la sensibilité du détecteur :

$$\sigma_d = \frac{E}{x} = \frac{A}{x} \cdot \frac{\Delta K}{K_g^2}$$

D'après P. CHOVIN [20], la variation ΔK de conductivité thermique introduite par un soluté donné est proportionnelle à sa concentration dans le gaz vecteur ainsi qu'à la différence $K_g - K_i$ des conductivités thermiques respectives du gaz porteur et du soluté.

$$\Delta K = x (K_g - K_i)$$

L'expression (5) se met alors sous la forme :

$$\sigma_d = A \frac{(K_g - K_i)}{K_g^2} \quad (6)$$

Relation en tous points analogue à celle établie d'une manière différente par N. H. RAY [21].

Cette relation n'est qu'approchée, la variation de conductivité thermique avec la composition n'étant pas toujours linéaire. L'approximation est cependant valable quant x reste petit, ce qui est le cas en chromatographie en phase gazeuse.

La réponse du catharomètre s'écrit alors en tenant compte des relations (4) et (6) :

$$E = Ax \frac{K_g - K_i}{K_g^2} \quad (7)$$

Notons que E peut prendre des valeurs de signes opposés suivant que la quantité $K_g - K_i$ est positive ou négative.

Si deux gaz à analyser (1) et (2) ont des conductivités thermiques K_1 et K_2 telles que $K_g < K_1$ et $K_g > K_2$, les pics correspondants à ces deux gaz sortent de part et d'autre de la ligne de base.

C'est le cas par exemple pour le néon ($K_{Ne} = 10,85 \cdot 10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-1}$) et l'argon ($K_A = 3,88 \cdot 10^{-5}$), quand on utilise l'azote comme gaz porteur ($K_{N_2} = 5,81 \cdot 10^{-5}$) (cf. fig. 13 par exemple).

L'ensemble de l'appareillage utilisé est représenté fig. 3 sous forme de schéma de principe.

L'appareil qui nous a permis d'effectuer les prélèvements gazeux et avec lequel nous avons réalisé les mélanges de gaz dans des proportions connues aux fins d'étalonnage est représenté fig. 4.

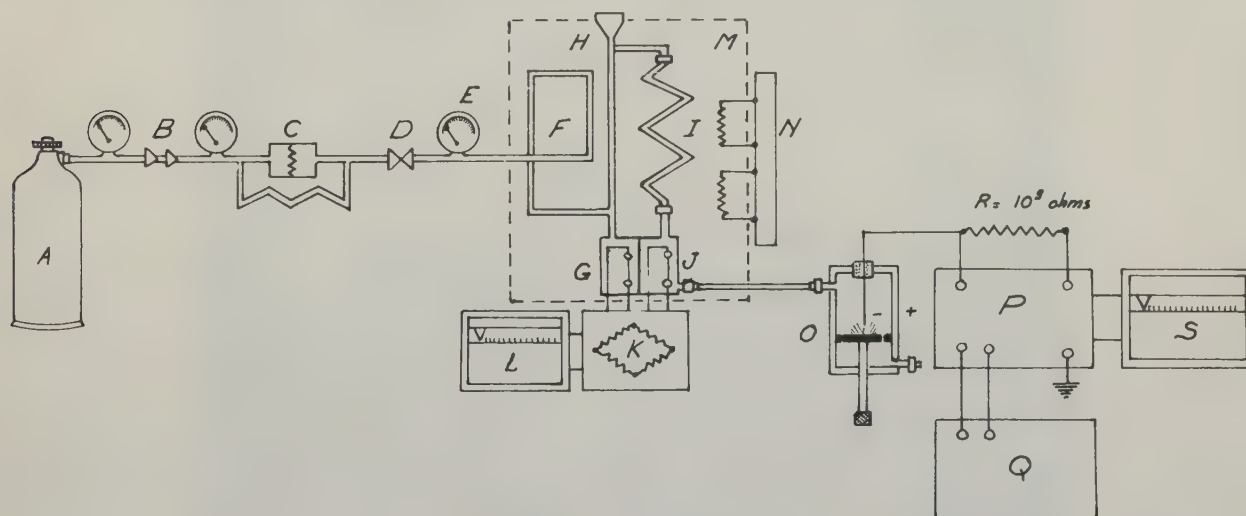


Fig. 3 - Appareillage : schéma de principe

- A. Bouteille contenant le gaz porteur
- B. Détendeur à deux étages. Le second détendeur provoque une détente à pression fixe de 2 kg/cm²
- C. Débitmètre étalonné jusqu'à un maximum de 100 ml/mn
- D. Vanne à aiguille permettant de régler le débit du gaz porteur
- E. Manomètre permettant la mesure de la pression à l'entrée de la colonne
- F. Colonne destinée au chauffage du gaz porteur
- G. Élément de référence du catharomètre traversé par le seul gaz porteur

- H. Dispositif d'introduction de l'échantillon
- I. Colonne chromatographique
- J. Cellule de mesure du catharomètre
- K. Pont de mesure
- L. Enregistreur
- M. Compartiment thermostaté (-10 à 350° C)
- N. Régulateur de température
- O. Détecteur d'ionisation
- P. Electromètre à condensateur vibrant
- Q. Système d'alimentation
- S. Enregistreur du courant d'ionisation

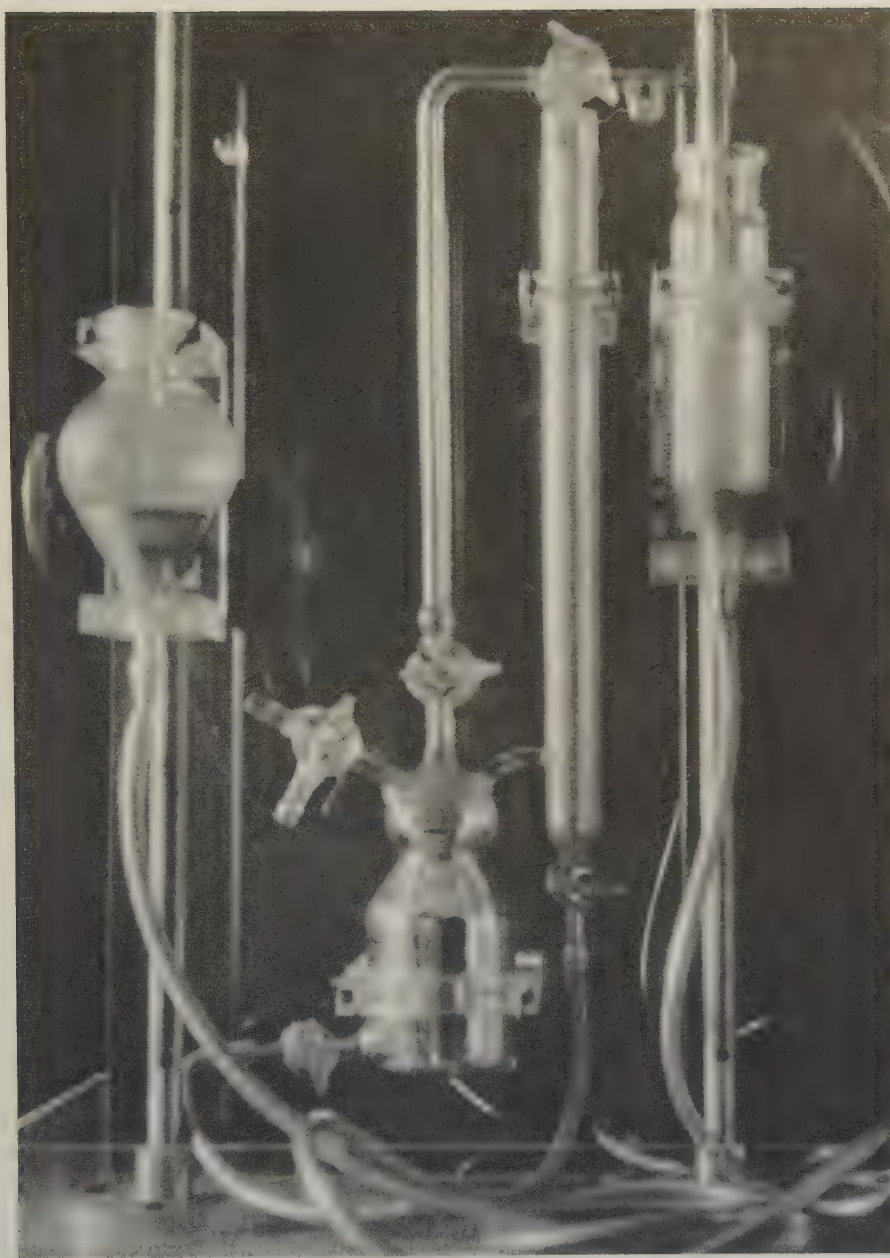


Fig. 4 - Appareil de prélèvement des gaz

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'ensemble de nos résultats expérimentaux peut se subdiviser en quatre grandes parties.

- Tout d'abord, l'étude des différents facteurs ayant une influence sur le temps de rétention. La température de la colonne, la nature du gaz porteur, son débit, font l'objet d'une étude détaillée,

- Ensuite, nous avons réalisé une étude comparée de l'efficacité de différents adsorbants pour la séparation des gaz permanents, en essayant toujours de nous placer dans des conditions simples et facilement réalisables,

- Dans une troisième partie, nous tentons d'établir un lien entre les propriétés physiques des gaz étudiés et leur ordre de désorption à la sortie des colonnes chromatographiques,

- Enfin, nous avons tenté un essai d'analyse quantitative permettant le dosage, après une séparation par chromatographie, des différents constituants d'un mélange gazeux.

Ce sont ces quatre paragraphes que nous allons successivement présenter maintenant.

I - FACTEUR INFLUENCANT LES SEPARATIONS

1°) Effet de la température

D'après M. R. HOARE et J. H. PURNELL [22] [23], le volume de rétention V_r varie en raison inverse de la température suivant une relation de la forme :

$$\text{Log } V_r = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

où T représente la température exprimée en degrés Kelvin. Le pouvoir séparateur d'une colonne déterminée variant comme V_r , la séparation sera d'autant plus complète que la température est plus faible.

La figure (5) montre les enregistrements d'une séparation d'un mélange air-krypton-xénon réalisée sur une colonne de gel de silice de 4 mètres en utilisant l'hélium comme gaz porteur avec un débit constant de 40 ml/mn, et à des températures variant de 0 à 100° C.

Nous pouvons constater qu'à 0° la séparation des composants est complète, mais que, dès 20° C, les pics du krypton et de l'air commencent à se chevaucher. Au-dessus de 50° C, l'air et le krypton sortent pratiquement en un seul pic et à 100° C l'air et le xénon sont tout juste correctement séparés.

Notons également une légère dérive de la ligne de base due aux variations successives de température, la stabilisation de l'appareil n'ayant pas été complète. Cette dérive n'est pas gênante dans le cas présent, puisqu'elle ne masque pas le phénomène que nous voulons montrer.

On trouvera dans le tableau (I), les variations du temps de rétention t_r en fonction de la température de la colonne, variations qui ont été traduites par le diagramme (6). Nous constatons que les courbes donnant les variations de $\log t_r$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ sont des droites d'équation générale :

$$\log t_r = K \left(\frac{1}{T}\right)$$

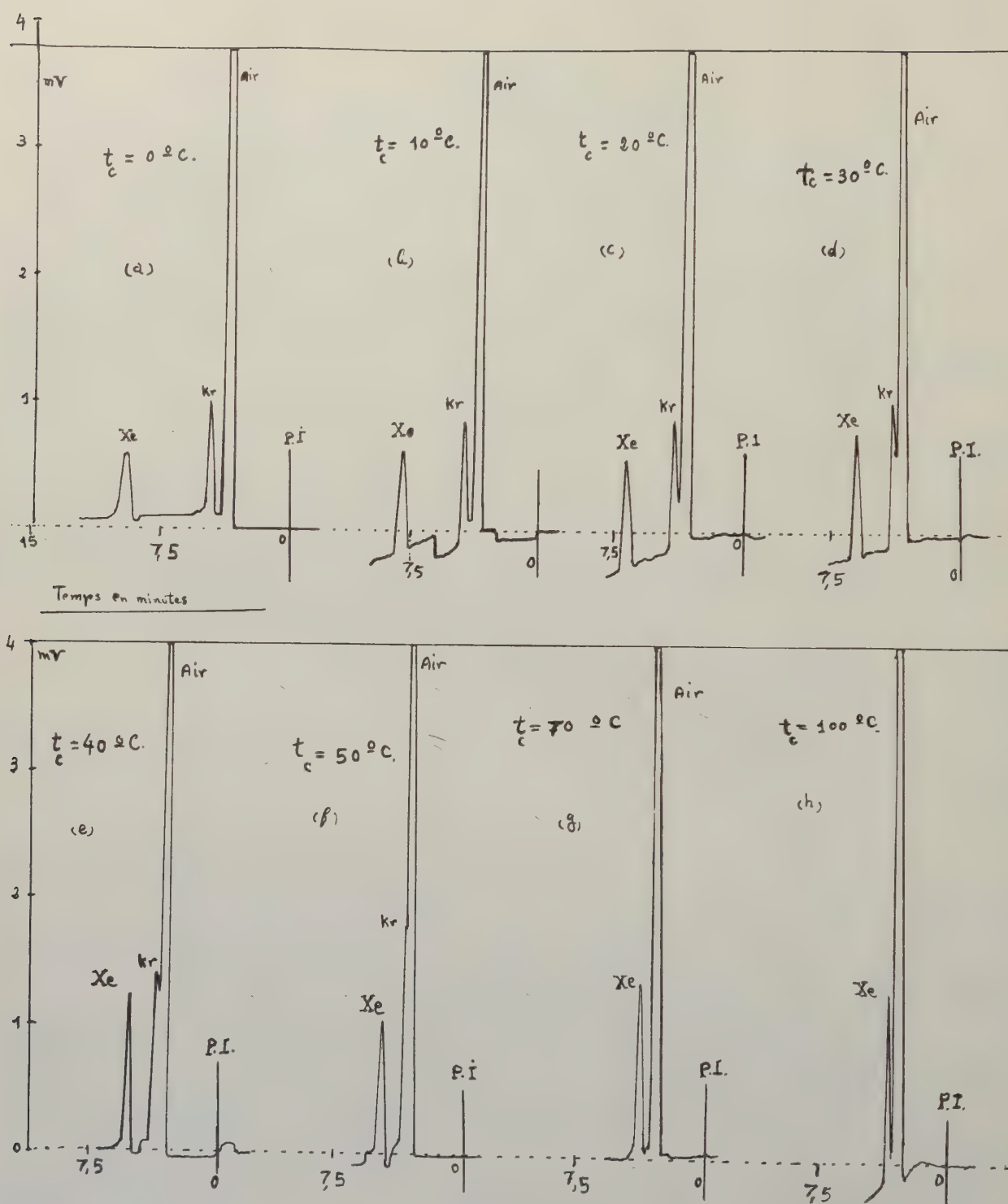


Fig. 5 - Influence de la température sur l'efficacité des séparations

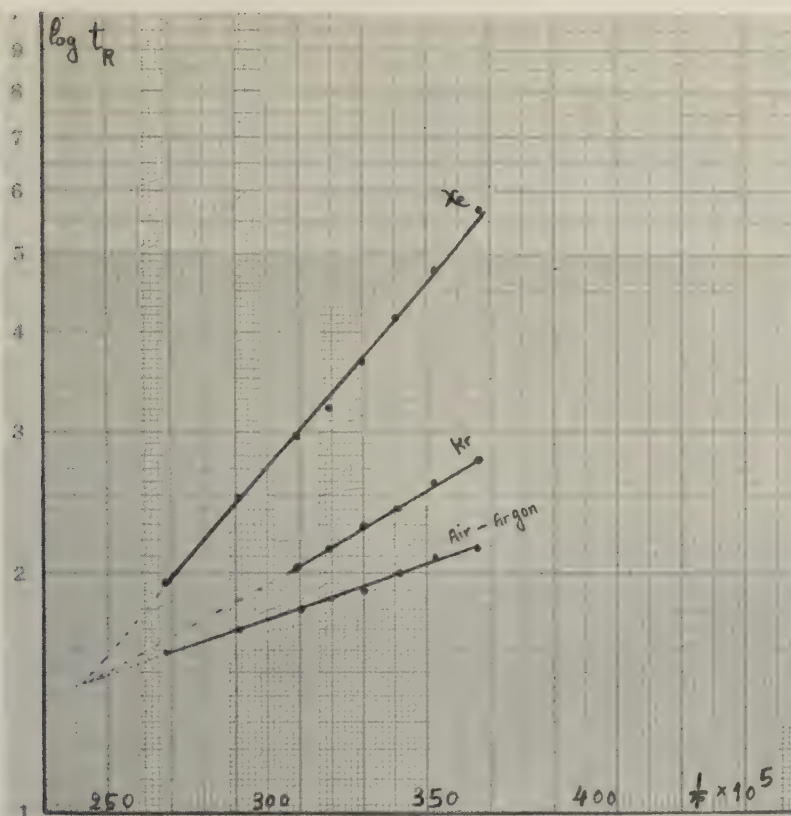


Fig. 6 - Variation du temps de rétention en fonction de la température de la colonne

K étant un coefficient dépendant à la fois de la nature de la colonne, de la nature et du débit du gaz porteur et du gaz échantillon considéré.

TABLEAU I

Variation du temps de rétention en fonction de la température de la colonne

Température de la colonne degrés K	$\frac{1}{T} \times 10$ degrés (-1)	Temps de rétention t_r en secondes		
		Air	Krypton	Xénon
273	366,3	215	275	570
283	353,4	210	260	475
293	341,3	200	240	415
303	330	190	230	365
313	319,5	185	215	320
323	309,6	180	205	295
343	291,5	170	-	250
373	268,1	160	-	195

A des températures plus élevées, le phénomène de chimisorption peut avoir lieu parallèlement à l'adsorption physique.

C'est ainsi que, sur charbon actif, même à basse température, l'oxygène peut réagir pour donner des oxydes de surface et un léger dégagement de CO_2 [24], cette réaction venant perturber les mesures. A basse température, les possibilités de séparation des gaz légers (hydrogène, hélium), moins adsorbables, augmentent. Au contraire, les gaz lourds, fortement adsorbés (Xe , CO_2 ...) se condensent sur la colonne et sortent lentement et plus tard. En refroidissant suffisamment la colonne, on peut même retenir complètement le gaz considéré. C'est ainsi qu'à -72°C , le gaz carbonique est retenu par le gel de silice, sans qu'il soit possible de le désorber à une pression voisine de la pression atmosphérique. Pour chaque gaz, et pour un adsorbant déterminé, il existe une température dite "température critique de désorption" [24] voisine de la température critique au-dessous de laquelle la désorption totale ne s'effectue pas. Cette propriété est mise à profit pour effectuer des désorptions sélectives de gaz condensés.

2°) Effet du débit du gaz porteur

L'efficacité de séparation d'une colonne chromatographique dépend à la fois de la nature et du débit du gaz porteur.

En principe, tous les gaz peuvent être choisis comme gaz porteurs. Toutefois, il est préférable d'utiliser des gaz peu adsorbables (hydrogène et hélium, par exemple), afin de ne pas saturer la colonne. Le critère qui servira finalement au choix du gaz porteur sera la réponse du détecteur utilisé ; nous lui avons consacré un paragraphe particulier (page 47).

Le débit du gaz porteur prend une importance toute spéciale. En effet, pour des débits élevés, les échanges moléculaires n'ont pas le temps de s'effectuer, et pour des débits trop faibles apparaissent des phénomènes de diffusion.

Pour chaque soluté, on peut trouver un débit critique qui fournira la meilleure résolution. D'après MELLOR [25], il dépend seulement du diamètre de la colonne et de la taille des particules de remplissage. Il serait indépendant de la température et de la longueur de la colonne, de la pression d'entrée et de sortie du gaz porteur et dans certaines limites de la quantité d'échantillon étudié.

Afin de déterminer la valeur optimale du débit du gaz porteur, nous avons étudié la variation de la réponse de l'appareil en travaillant dans des conditions très variées et en utilisant des adsorbants divers. A titre d'exemple, on trouvera (fig. 7), un enregistrement montrant les variations de la réponse de notre détecteur en fonction du débit. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : la colonne avait une longueur de 2 m, un diamètre de 3 mm ; elle contenait du "tamis moléculaire" 13 X de granulométrie 0,25 mm - 0,30 mm, la température était de 0°C . Le gaz porteur était l'hydrogène et nous avons injecté un échantillon d'argon.

On constate que la hauteur du pic est maximale pour un débit de l'ordre de 20 ml/mn (tableau II).

D'une manière générale, la valeur maximale que nous avons observée pour le débit se situe entre 40 ml et 20 ml/mn. Ce sont les débits que nous avons généralement adoptés lorsque les conditions expérimentales le permettaient. Toutefois, dans certains cas particuliers très précis, nous en avons préféré d'autres.

Remarquons que l'augmentation du débit provoque une diminution du temps de rétention, phénomène qui peut être parfois mis à profit pour diminuer la durée d'une expérience.

D'autre part, dans la chromatographie gaz-solide, nous avons dit que les pics peuvent présenter une certaine asymétrie. On peut utiliser le débit pour corriger, tout au moins partiellement, ce défaut ; une augmentation du débit supprime en partie le phénomène de queue en accélérant la désorption.

Ayant ainsi déterminé les conditions générales qui influencent les séparations, nous pouvons étudier maintenant l'efficacité de différents adsorbants pour des séparations de mélanges gazeux.

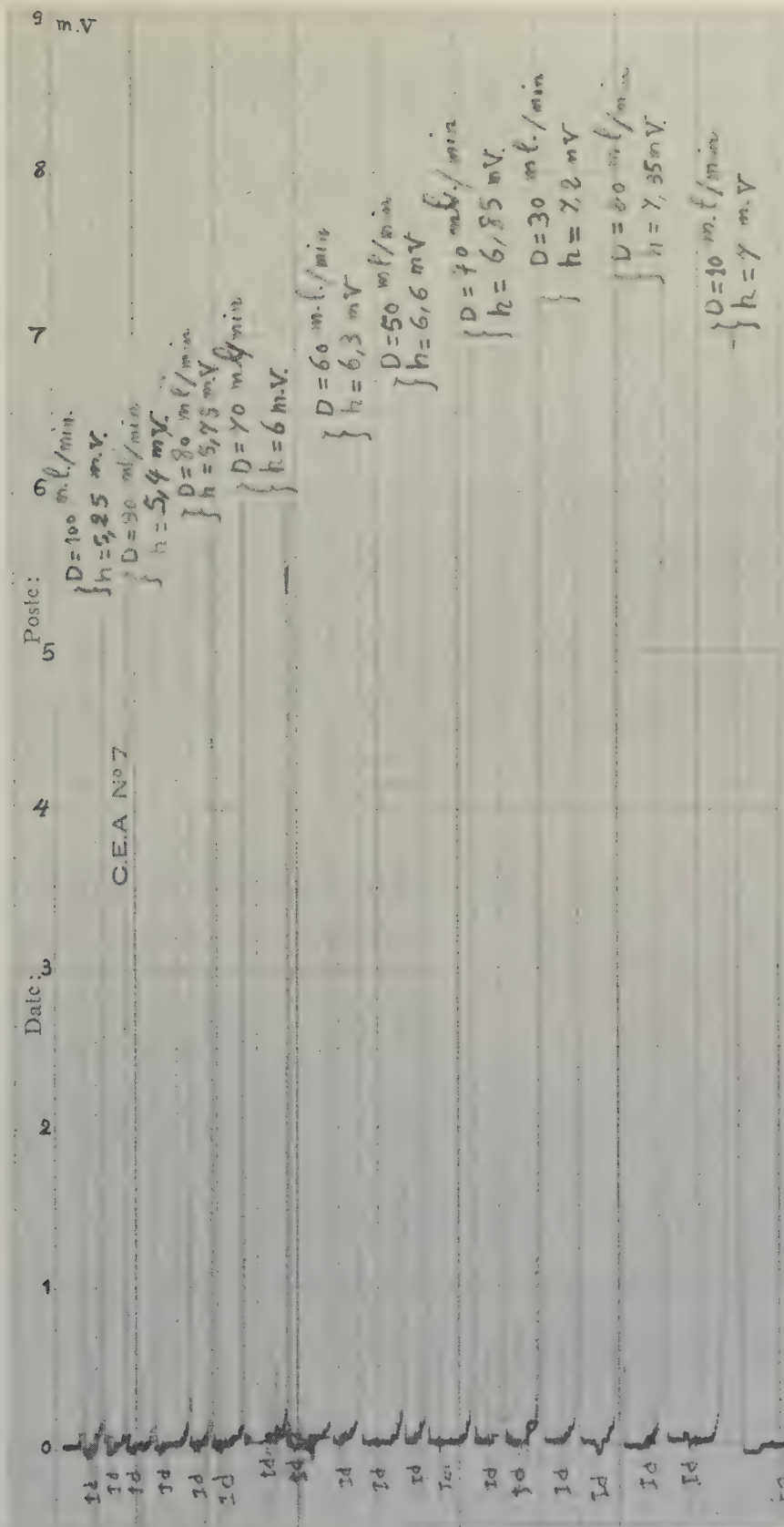


Fig. 7 - Variation de la réponse du détecteur en fonction du débit

TABLEAU II

Variation de la hauteur du pic relatif a un échantillon d'argon,
avec le débit du gaz porteur, sur tamis moléculaire 13 X

Débit en ml/mn	Hauteur du pic en mV	Pression	
		entrée 1000 g/cm ² +	sortie
10	7	190	Atm.
20	7,35	360	-
30	7,2	500	-
40	6,85	640	-
50	6,6	770	-
60	6,3	880	-
70	6	1000	-
80	5,75	1100	-
90	5,4	1200	-
100	5,25	1300	-

III - ETUDE DE QUELQUES SEPARATIONS SUR DIFFERENTS ADSORBANTS

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous avons essayé de réaliser la séparation des gaz permanents dans des conditions matérielles aussi simples que possible. Nous avons fait successivement varier les facteurs expérimentaux. Les résultats que nous allons exposer maintenant constituent les conditions les meilleures pour réaliser les séparations que nous avons effectuées à l'aide de notre appareillage.

1°) Séparations sur gel de silice

Le pouvoir adsorbant du gel de silice décroît lorsque croît sa teneur en eau. Il convient donc d'éliminer toute trace d'eau avant de tenter une séparation.

La colonne contenant le gel de silice est portée par paliers successifs à une température de 350° C. Pendant ce temps, elle est balayée par un courant d'azote pur de 50 ml/mn. La durée totale de cette préparation est d'environ 7 heures et la température (350° C) est maintenue constante pendant 4 heures. Ce temps est suffisant pour qu'aucune condensation de vapeur d'eau n'apparaisse plus à la sortie de la colonne. Puis, on laisse refroidir la colonne en maintenant toujours le courant d'azote ; le gel de silice préparé de cette façon se montre beaucoup plus actif et nous avons pu réaliser alors des séparations de mélanges gazeux à température ordinaire.

C'est ainsi que la fig. (8) montre la séparation de 0,2 ml d'un mélange CO - CO₂, sur une colonne de 2 mètres de longueur, contenant du gel de silice de granulométrie 0,25 - 0,30 mm. La température de la colonne est de 20° C et le gaz porteur est de l'hydrogène s'écoulant avec un débit de 30 ml/mn.

La fig. (9) montre l'enregistrement d'une séparation d'un mélange A - Kr - Xe sur une colonne de 4 mètres de longueur, à une température de 0° C en utilisant l'hélium comme gaz porteur avec un débit de 50 ml/mn. Nous pouvons remarquer que les trois gaz sont parfaitement séparés dans ces conditions. L'utilisation de l'hydrogène comme gaz porteur conduit ici à un chevauchement des pics.

AUBEAU et CHAMPEIX [26] ont noté que la séparation du krypton et du xénon sur gel de silice restait incomplète à 50° C et dans les conditions où ils effectuaient leurs expériences. Ceci démontre tout l'intérêt de la préparation de la phase adsorbante.

Rappelons que la fig. (5) montrait la séparation air - Kr - Xe effectuée également sur gel de silice.

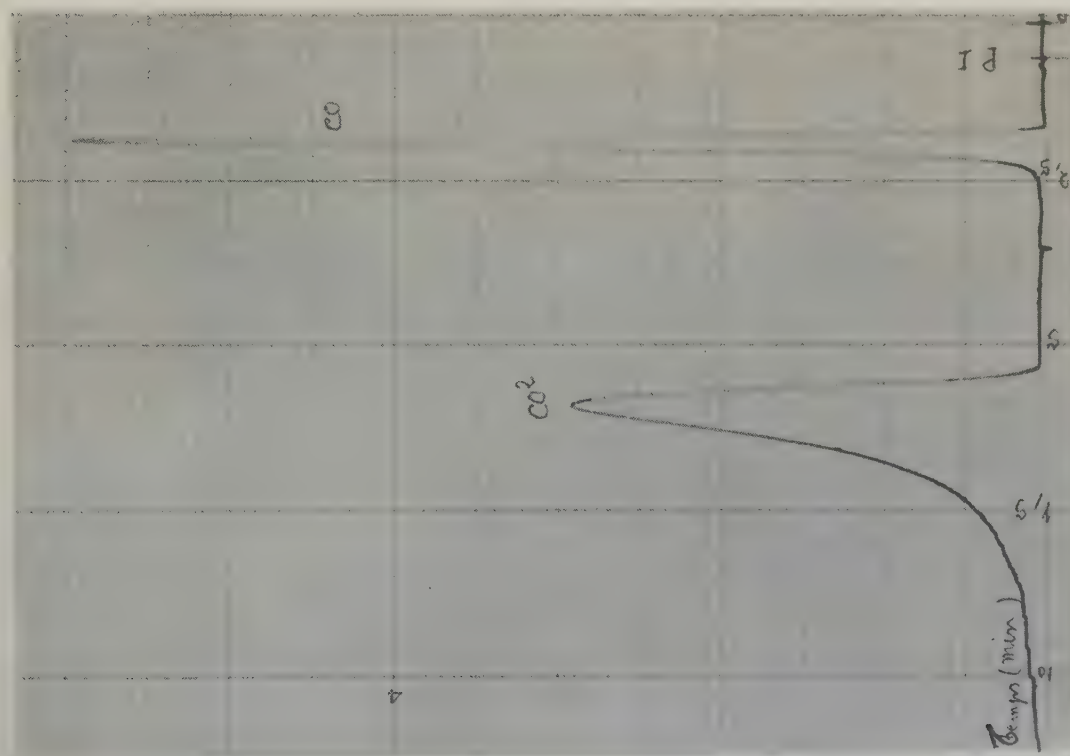


Fig. 8 - Adsorbant : gel de silice ; Longueur de la colonne : 2 m ;
Température de la colonne : 20° C ; Gaz porteur : hydrogène ; Débit
du gaz porteur : 30 ml/min ; Volume d'échantillon : 0,2 ml

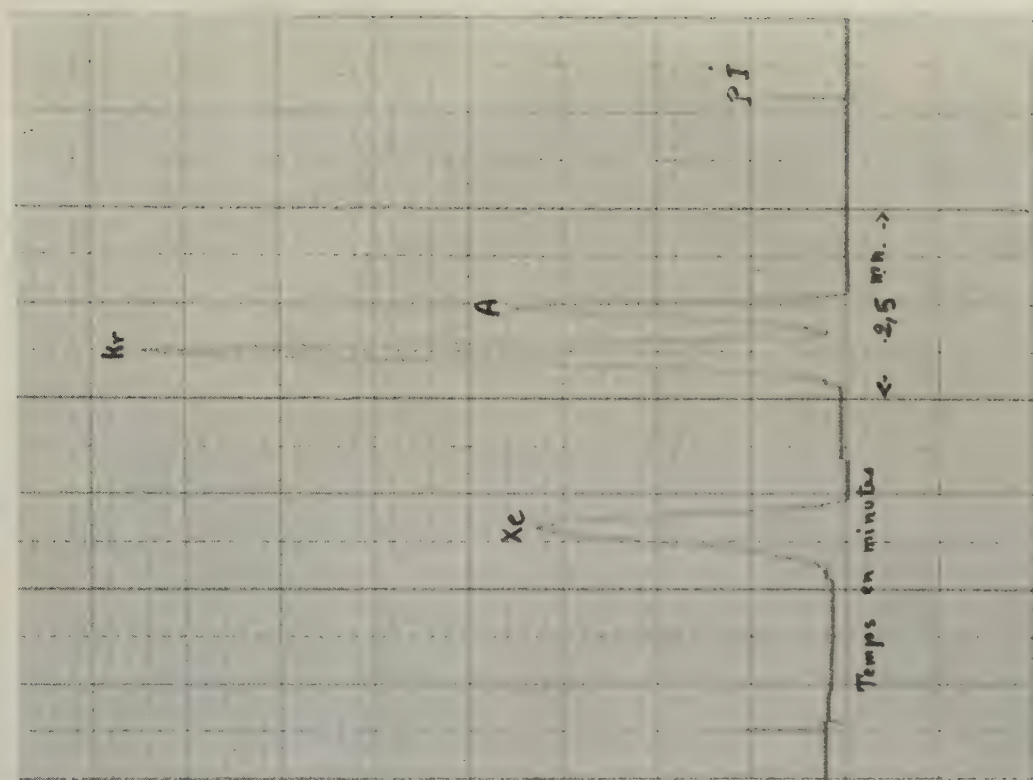


Fig. 9 - Adsorbant : gel de silice ; Longueur de la colonne : 4 m ;
Température de la colonne : 0° C ; Gaz porteur : He ; Débit du
gaz porteur : 50 ml/min ; Volume d'échantillon : 0,2 ml

Par contre, la séparation, à température ordinaire de gaz légers, hydrogène, hélium ou néon, a été impossible avec le gel de silice. A température ordinaire, les séparations $\text{CO} - \text{CH}_4$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ n'ont pas pu être effectuées. Notons toutefois que ces séparations sont possibles à -72°C [27].

2°) Séparations effectuées sur charbon actif

Le charbon actif du commerce, pour chromatographie, non débarrassé des fractions légères éventuellement présentes, n'est pas directement utilisable pour la séparation $\text{O}_2 - \text{N}_2$. De même que pour le gel de silice, nous avons pensé activer ce charbon par un chauffage par paliers, à 100°C avec un balayage d'hydrogène, ou à 150°C avec balayage d'azote. Le chauffage a duré au total 6 heures.

Nous avons alors pu séparer très correctement l'oxygène de l'azote, en utilisant une colonne de 4 mètres de longueur à 10°C avec l'hydrogène comme gaz porteur, avec un débit de 30 ml/mn (fig. 10).

Notons la grande importance que revêt la préparation de la colonne et l'activation du charbon utilisé.

Lorsque l'activation est insuffisante (temps de chauffage trop court par exemple), la colonne perd une grande partie de son efficacité de séparation et l'oxygène et l'azote peuvent alors sortir en un seul pic. La fig. (11) montre ainsi une séparation He , H_2 , air ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) et CO dans laquelle l'oxygène et l'azote sortent simultanément tandis que l'hélium et l'hydrogène sont séparés. Le gaz porteur utilisé était alors le méthane.

Nous avons essayé de réaliser la séparation des gaz rares sur charbon actif.

La fig. (12) montre une tentative de séparation à 15°C des éléments du mélange suivant : Ne , Ar , Kr , Xe , N_2 , CO , et CH_4 .

Nous pouvons constater que le pic correspondant au xénon ne figure pas sur l'enregistrement. Une heure après l'introduction de l'échantillon, ce gaz n'était pas encore sorti de la colonne. Ceci est dû au fait que le xénon est très fortement adsorbé par le charbon actif et seule une augmentation de température peut favoriser sa désorption. Nous voyons également que le krypton et le méthane sortent en même temps de la colonne, ainsi que l'oxygène et l'argon, et aussi le néon et l'hélium.

Dans le but d'accélérer la désorption du Xe , nous avons augmenté la température et le débit. La fig. (13) montre l'enregistrement d'une séparation He , Ne , Ar , Kr et Xe , effectuée à 100°C , en utilisant l'azote comme gaz porteur et avec un débit de 60 ml/mn. Le Xe sort alors 15 mn après l'introduction de l'échantillon. Le néon et l'hélium ne sont pas séparés. Enfin, la fig. (14) montre l'aspect de la séparation des 7 gaz Ne , He , A , Kr , Xe , H_2 et CH_4 dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la séparation présentée (fig. 13). Nous constatons que, contrairement à ce que nous avons vu (fig. 12), le krypton et le méthane sont maintenant séparés (ceci est dû au débit du gaz porteur). L'hélium et le néon sortent toujours ensemble et leur pic commun chevauche celui de l'hydrogène.

Nous avons tenté une séparation plus nette de ces trois derniers gaz : He , Ne , H_2 , en augmentant la longueur de la colonne que nous avons portée à 4 mètres, et en abaissant la température à 0°C , le gaz porteur étant l'azote (fig. 15). Un début de séparation $\text{Ne} - \text{He}$ est visible et l'hydrogène sort seul. La séparation $\text{Ne} - \text{He}$ semble donc possible sur une telle colonne en abaissant encore la température.

3°) Séparations sur tamis moléculaire

Les zéolithes et tout particulièrement les zéolithes de calcium (2SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) sont connus en chromatographie sous le nom de tamis moléculaires. Pour nos expériences, nous avons utilisé les tamis moléculaires commercialisés sous l'appellation 13 X et 5 A, de granulométrie 0,25 - 0,30 mm. Ces tamis moléculaires adsorbent très facilement l'eau et le gaz carbonique. Par exemple, le tamis moléculaire 5 Å adsorbe au maximum 19 % d'eau et 12,6 % de CO_2 [28]. Le CO_2 adsorbé et les molécules incluses d'eau se dégagent à 105° et l'eau de constitution à 300° . Si on élimine progressivement l'eau de constitution, les propriétés de l'adsorbant changent corrélativement et nous en parlerons d'une manière plus détaillée page 41.

Les colonnes ont été préparées par un chauffage d'environ 6 h à 250° en maintenant un balayage d'azote pur pendant toute la durée de l'opération.

Nous avons tenté la séparation des dix gaz : He , Ne , H_2 , A , O_2 , N_2 , Kr , CH_4 , CO et Xe sur cette phase adsorbante. Nous allons examiner maintenant les résultats de ces diverses analyses.

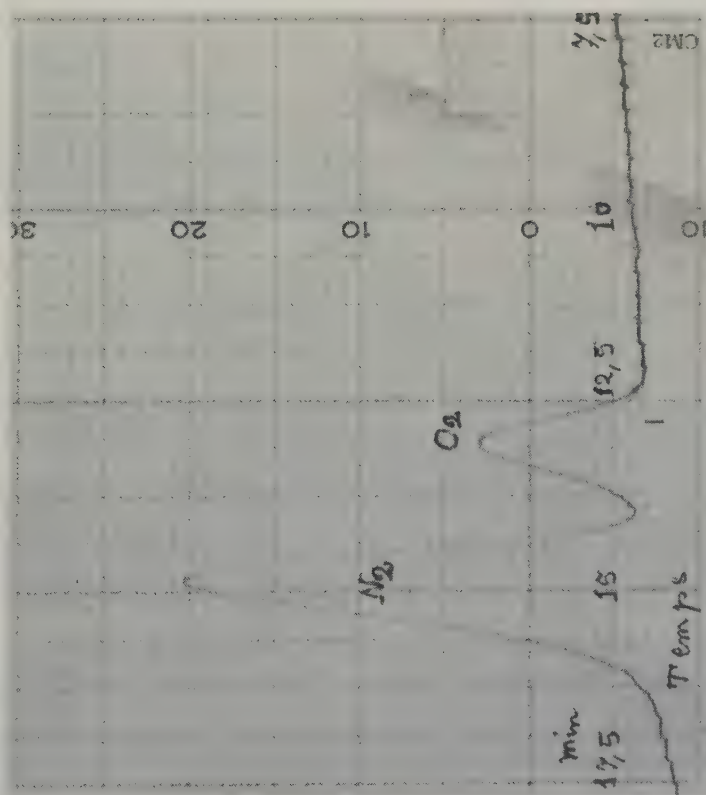


Fig. 10 - Adsorbant : charbon très actif ; Gaz vecteur : hydrogène ; Débit du gaz vecteur : 30 ml/mn ; Température de la colonne : 10° C ; Volume d'échantillon : 0,5 ml

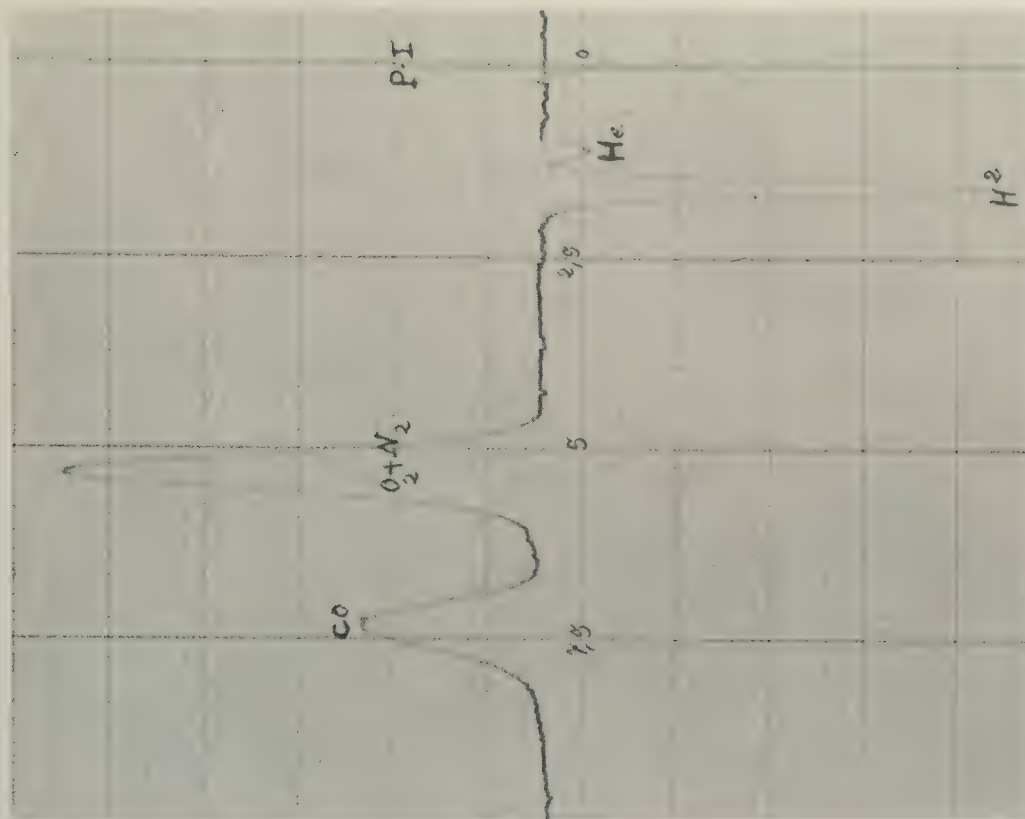


Fig. 11 - Adsorbant : charbon actif ; Gaz porteur : méthane ; Débit du gaz porteur : 35 ml/mn ; Longueur de la colonne : 2 m ; Température de la colonne : 30° C ; Volume d'échantillon : 0,2 ml

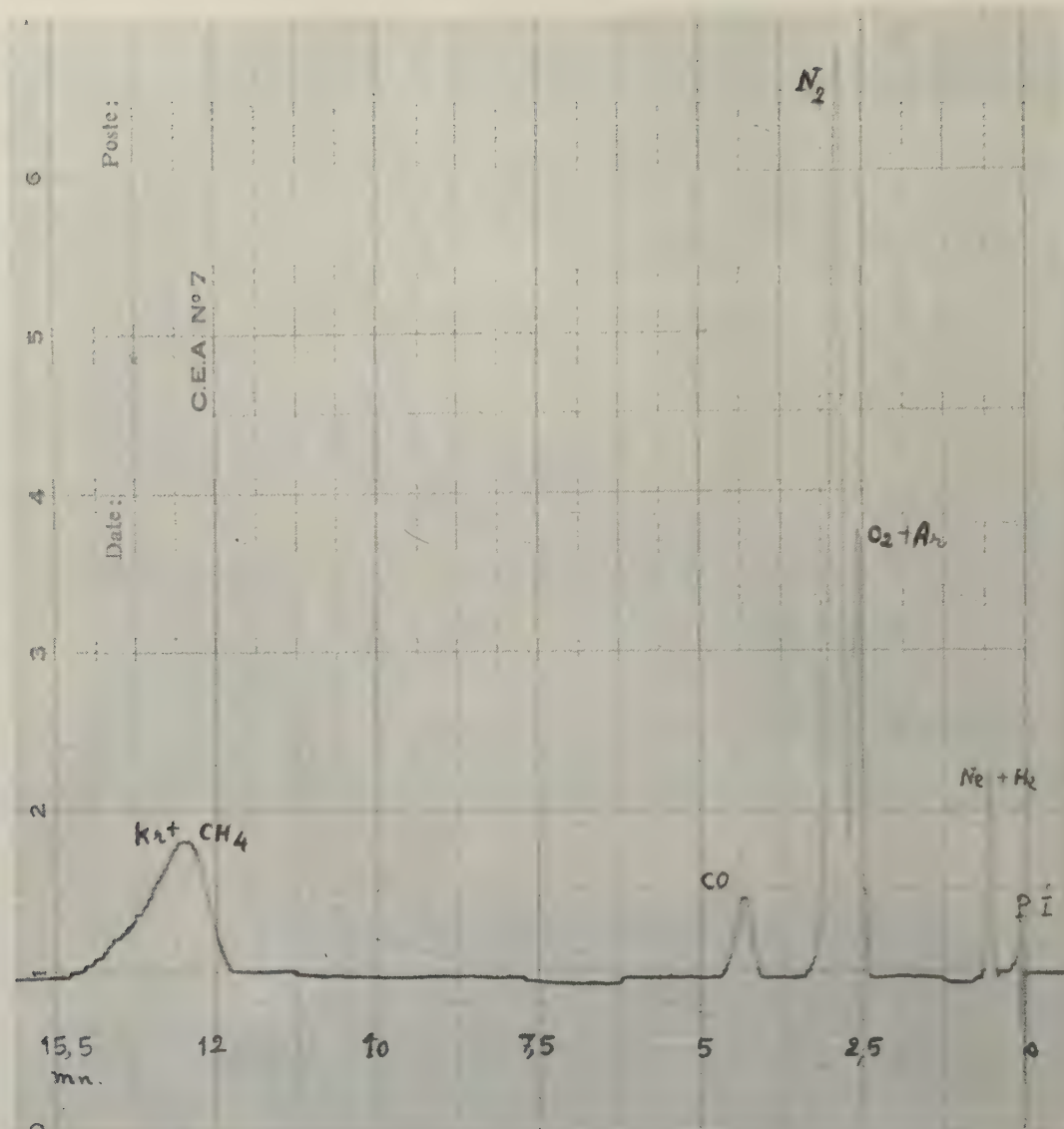


Fig. 12 - Adsorbant : charbon actif ; Gaz porteur : H_2 ; Débit du gaz porteur : 50 ml/mn ; Longueur de la colonne : 2 m ; Température de la colonne : $15^\circ C$; Volume d'échantillon : 0,5 ml

On trouvera (fig. 16) une séparation d'un mélange $O_2 - N_2$ et CO sur une colonne de tamis moléculaire 13 X, de deux mètres de longueur, à une température de $-10^\circ C$. Le gaz porteur est l'hélium et son débit est de 35 ml/mn. L'analyse totale dure 11 minutes.

Avec l'hydrogène comme gaz porteur, nous avons tenté la séparation des neuf autres gaz ci-dessus. L'enregistrement est donné (fig. 17). La colonne utilisée était toujours remplie de tamis moléculaire 13 X et mesurait 2 m de longueur. Nous remarquons alors que le néon et l'hélium sortent en un seul pic, ainsi que l'argon et l'oxygène. D'autre part, le krypton et l'azote ne sont qu'imparfaitement séparés.

Afin d'améliorer la résolution Kr - N_2 , nous avons utilisé une colonne de 4 m remplie de tamis moléculaire 5 A dont l'efficacité est généralement supérieure au tamis moléculaire 13 X. Nous avons été amenés à travailler alors à une température de $75^\circ C$ pour que la durée de la séparation reste dans des limites raisonnables. L'enregistrement de cet essai (fig. 18) montre la séparation du krypton et de l'azote, mais l'argon et l'oxygène continuent à sortir en un seul pic, ainsi que le néon et l'hydrogène.

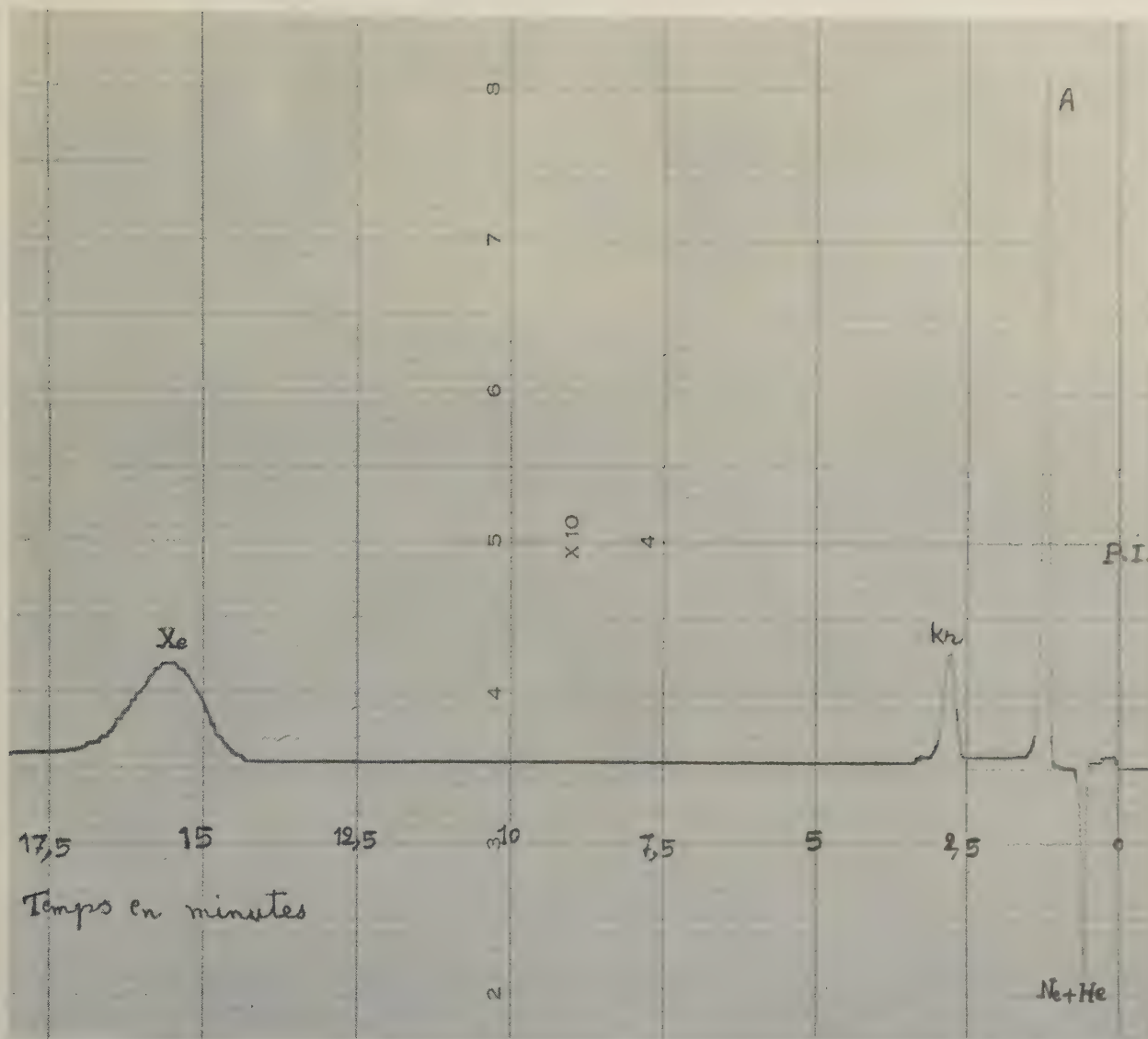


Fig. 13 - Adsorbant : charbon actif ; Gaz porteur : azote ; Débit du gaz porteur : 60 ml/mn ; Longueur de la colonne : 2 m ; Température de la colonne : 100° C ; Volume d'échantillon : 0,2 ml.

On trouvera (fig. 19 et 20) deux exemples de séparations en utilisant l'azote et le méthane comme gaz porteur.

En résumé, nous pouvons tirer un certain nombre d'enseignements des diverses séparations que nous venons d'étudier.

C'est ainsi que la séparation rapide des gaz rares A, Kr, Xe et de l'anhydride carbonique doit être réalisée de préférence sur gel de silice.

Par contre, le charbon actif convient mieux pour la séparation des gaz légers H_2 , He, Ne par exemple mais doit être rejeté pour la séparation des gaz lourds très fortement adsorbés et qui ne sortent de la colonne qu'après un temps très long.

Les tamis moléculaires adsorbent irréversiblement CO_2 et sont donc impropres à la séparation de ce gaz d'un mélange. Par contre, tous les autres gaz sont généralement séparés à la température ordinaire.

Seule, la séparation H_2 - Ne et surtout A - O_2 présente quelques difficultés. Nous avons consacré un chapitre spécial à cette séparation, en même temps qu'à un essai d'analyse quantitative (Chapitre IV).

Fig. 14 - Adsorbant : charbon actif ; Longueur de la colonne : 2 m ;
Gaz porteur : azote ; Débit du gaz porteur : 60 ml/mn ; Température
de la colonne : 100° C ; Volume d'échantillon : 0,2 ml

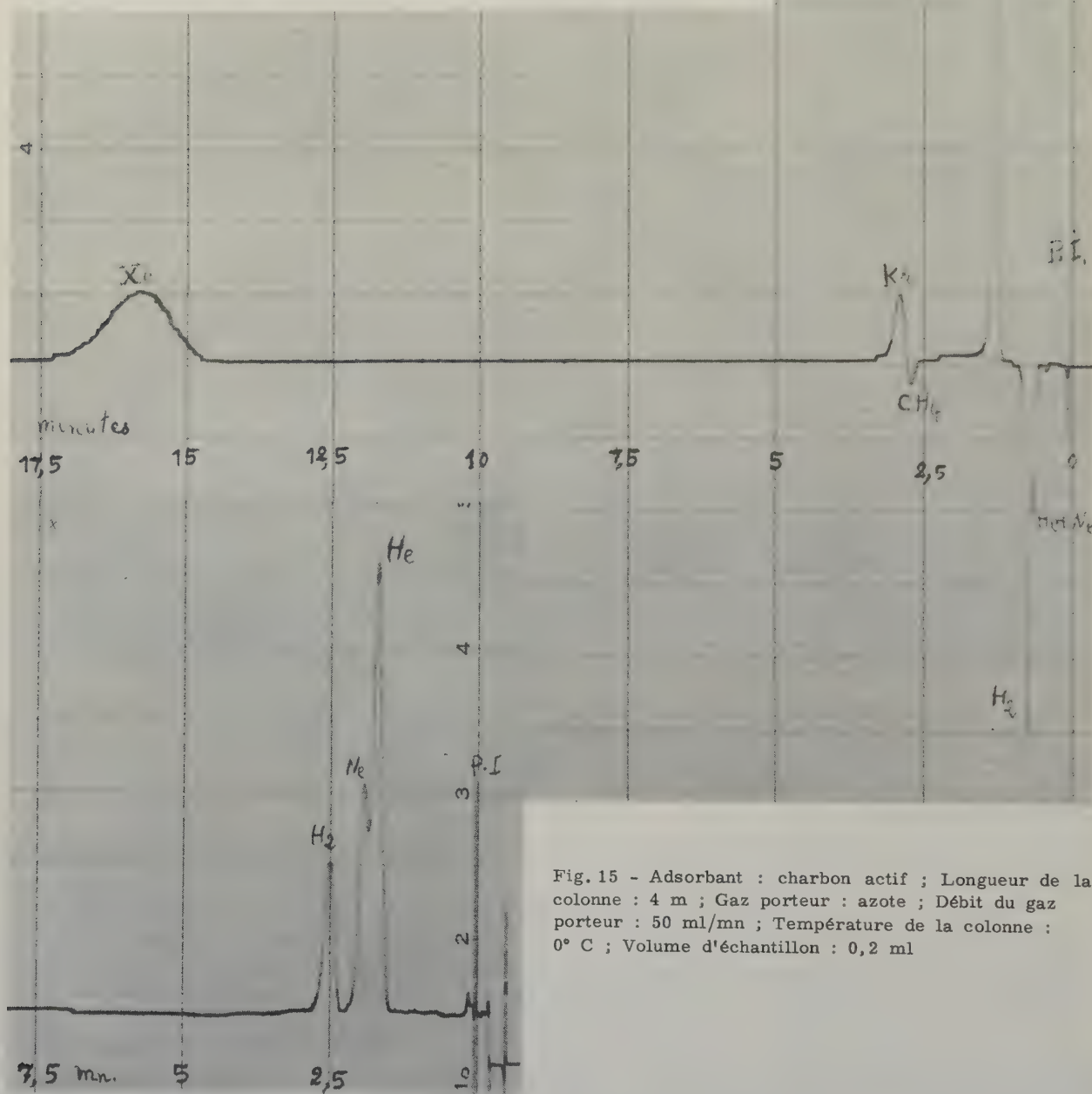
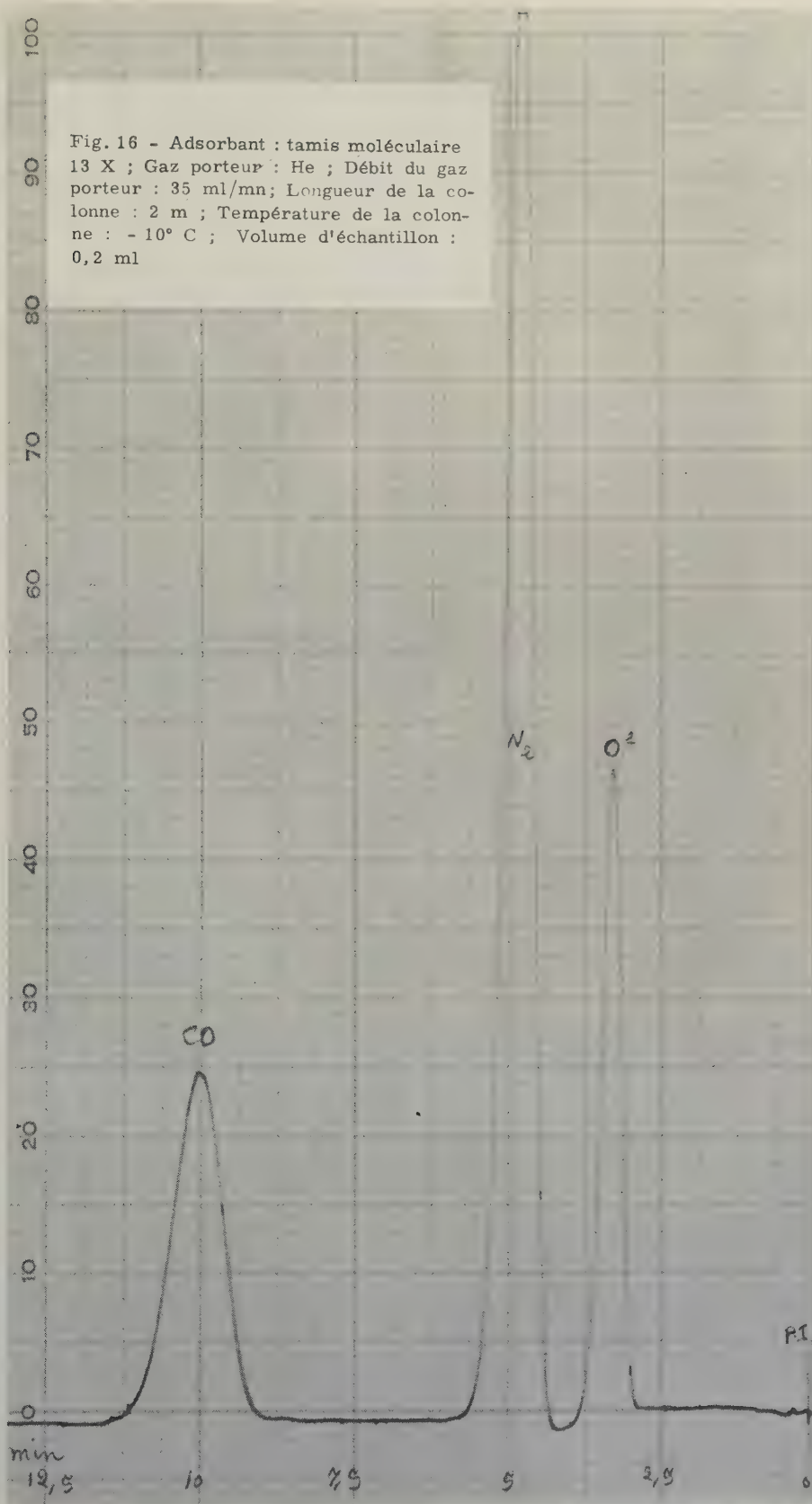


Fig. 15 - Adsorbant : charbon actif ; Longueur de la
colonne : 4 m ; Gaz porteur : azote ; Débit du gaz
porteur : 50 ml/mn ; Température de la colonne :
0° C ; Volume d'échantillon : 0,2 ml



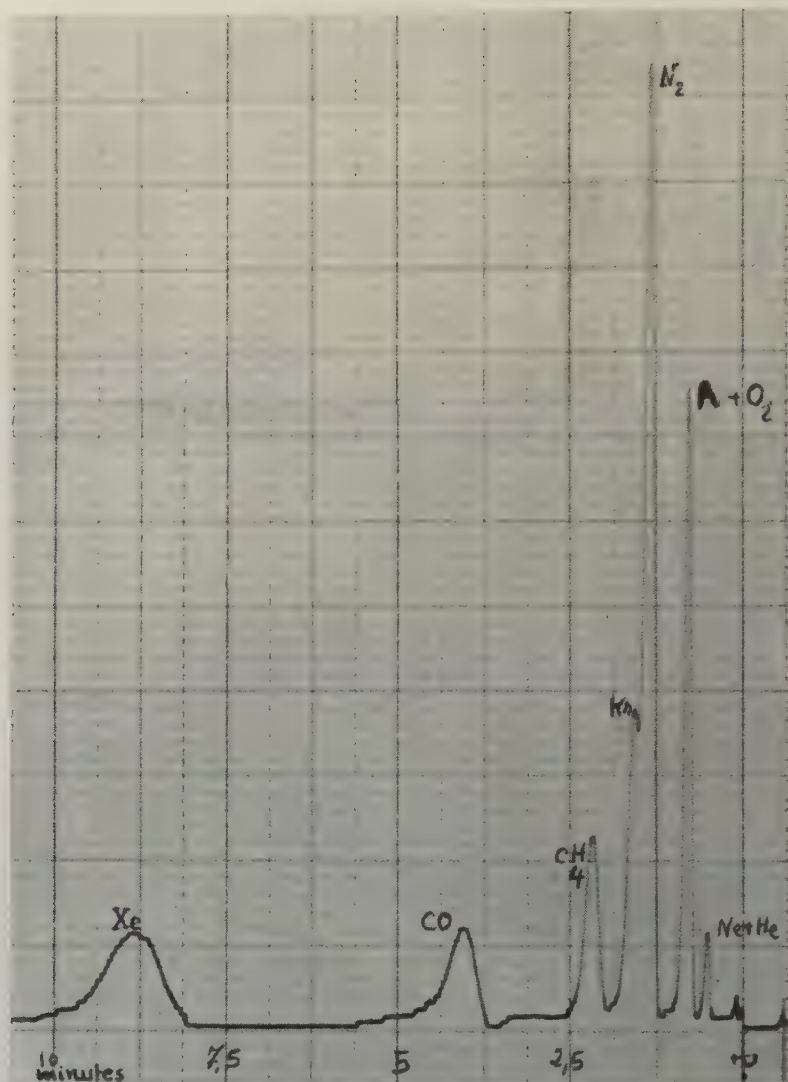


Fig. 17 - Adsorbant : tamis moléculaire 13 X ; Longueur de la colonne : 2 m ; Température de la colonne : 0° C ; Gaz porteur : H_2 ; Débit du gaz porteur : 50 ml/mn ; Volume d'échantillon : 0,5 ml

III - ORDRE DE DESORPTION DES GAZ EN RAPPORT AVEC LEURS PROPRIETES PHYSIQUES

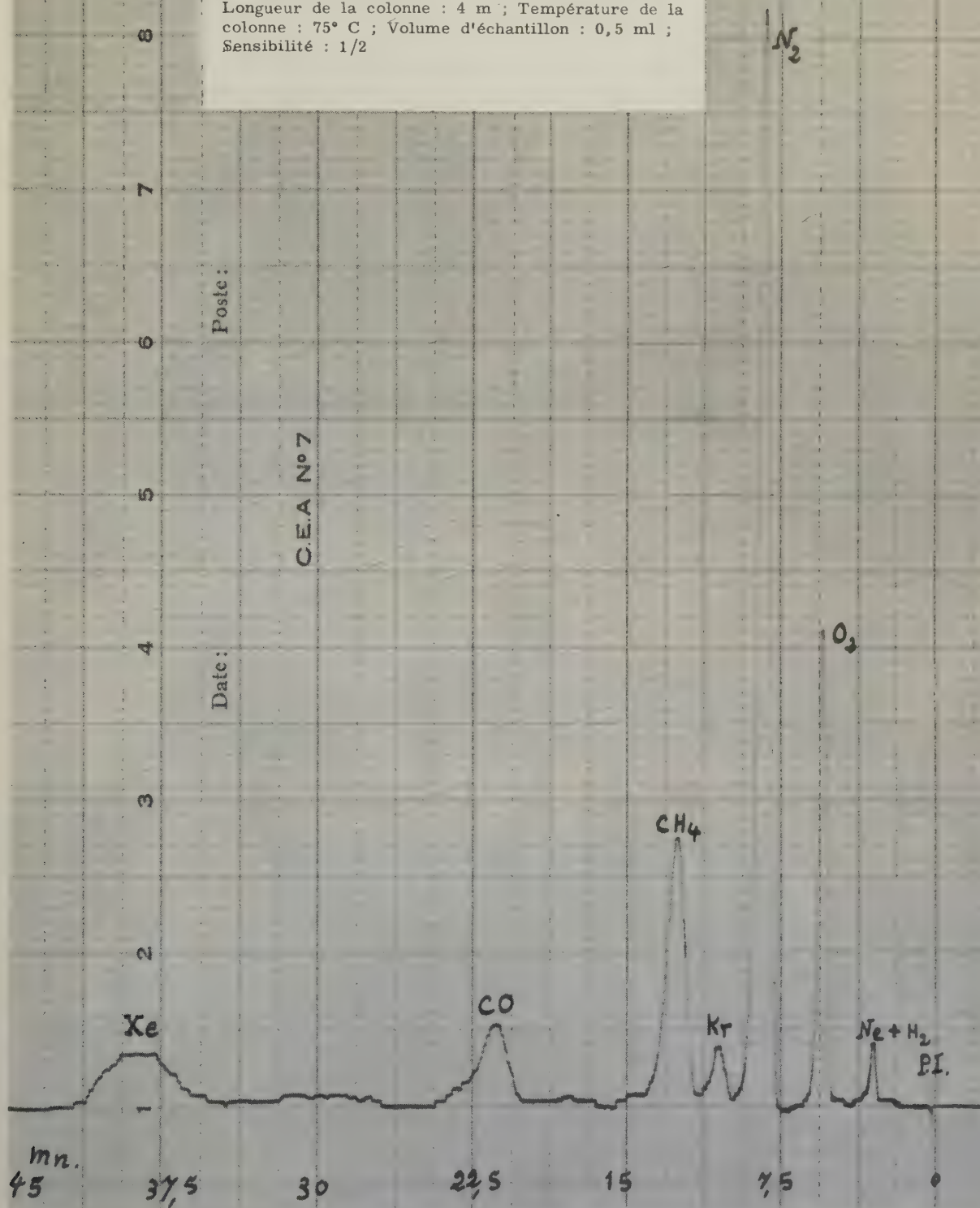
1°) Température d'ébullition

D'une manière générale, un gaz est d'autant plus adsorbable qu'il est plus facilement liquéfiable donc que sa température d'ébullition est plus élevée. On peut ainsi supposer que, dans le cas de la chromatographie, un gaz dont le point d'ébullition est élevé, ayant un temps de rétention plus grand, doit sortir plus tard de la colonne.

Il peut donc exister un lien entre l'ordre de désorption des gaz et leur classification suivant leurs points d'ébullition.

On trouvera dans le tableau (III) la liste des gaz que nous avons étudiés, classés suivant leur température d'ébullition croissante. Parallèlement, nous leur avons comparé les temps de rétention mesurés sur charbon actif et sur tamis moléculaire. Les conditions expérimentales sont également indiquées dans le tableau (III)

Fig.18 - Adsorbant : tamis moléculaire 5 Å ; Gaz porteur : He ; Débit du gaz porteur : 30 ml/mn ; Longueur de la colonne : 4 m ; Température de la colonne : 75° C ; Volume d'échantillon : 0,5 ml ; Sensibilité : 1/2



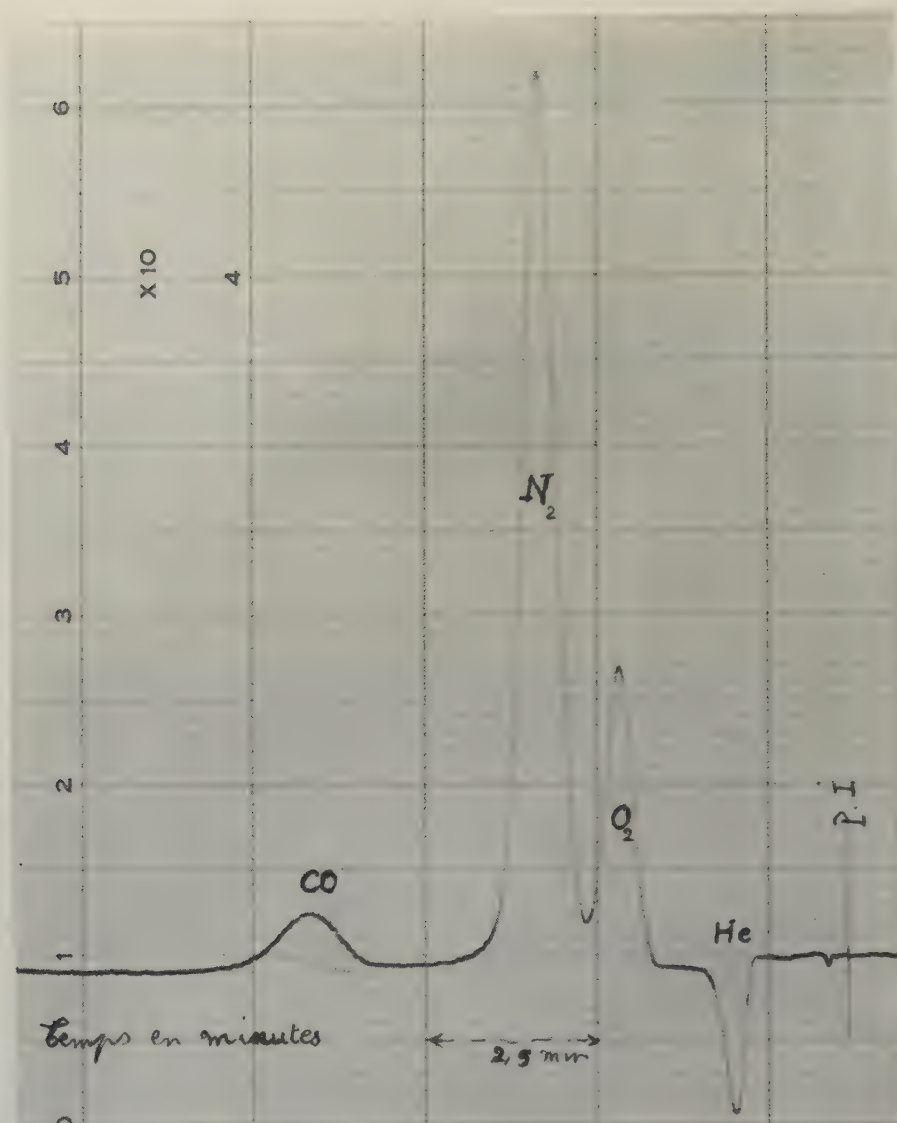


Fig. 19 - Adsorbant : tamis moléculaire 5 Å ; Longueur de la colonne : 2 m ; Gaz porteur : azote ; Débit du gaz porteur : 30 ml/mn ; Température de la colonne : 50° C ; Volume d'échantillon : 0,2 ml

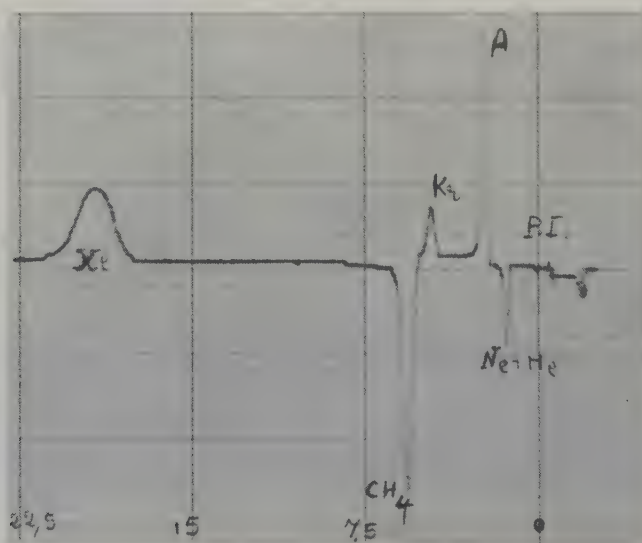


Fig. 20 - Adsorbant : tamis moléculaire 13 X ; Débit du gaz porteur : 10 ml/mn ; Gaz porteur : méthane
Température : 0° C

Sur charbon actif à 25° C, la sortie des gaz rares s'effectue bien suivant l'ordre des températures d'ébullition, l'azote et l'oxyde de carbone semblant faire exception. Nous avons traduit ce résultat dans le diagramme [21] où nous avons porté en abscisses les températures d'ébullition des gaz, et en ordonnées les temps de rétention.

A 100°, l'oxyde de carbone fait toujours exception (cf. (fig. 22)) ainsi que l'hydrogène, ce qui n'était pas apparu à 25° C, l'hydrogène étant alors utilisé comme gaz porteur.

TABLEAU III

Variation des temps de rétention en fonction des points d'ébullition

Gaz	Température d'ébullition 0° C	Temps de Rétention			
		sur charbon actif 25° C	sur charbon actif 100° C	TM. 13 X	TM 5 Å
He	- 268,6	30 s	28 s	32 s	35 s
H ₂	- 252,8	G. P.	42 s	G. P.	G. P.
Ne	- 245,98	35 s	33 s	35 s	37 s
N ₂	- 195,8	2 mn 05 s	G. P.	1 mn 20 s	2 mn 30 s
CO	- 191,5	2 mn 55 s	2 mn	4 mn 05 s	12 mn 55 s
A	- 185,7	1 mn 50 s	1 mn 12 s	43 s	1 mn 15 s
O ₂	- 183	1 mn 50 s	1 mn 12 s	46 s	1 mn 20 s
CH ₄	- 161,5	6 mn 55 s	2 mn 42 s	2 mn 20 s	3 mn 55 s
Kr	- 152,9	8 mn 50 s	2 mn 54 s	1 mn 32 s	2 mn 55 s
Xe	- 107,07	Plus de 40 mn	15 mn 48 s	9 mn	16 mn 45 s

Caractéristiques des colonnes :

- Diamètre 3 mn
- Longueur 2 mn
- Gaz porteur H₂ ou N₂
- Débit du gaz porteur 60 ml/mn

Sur tamis moléculaire 13 X à 0° C (fig. 23) et sur tamis moléculaire 5 Å à 25° C (fig. 24), l'oxyde de carbone, le méthane et l'azote n'ont pas le même comportement.

Notons au passage que l'ordre de désorption ne suit pas non plus la variation du poids moléculaire.

R. S. PORTER et J. F. JOHNSON [29] ont fait l'étude d'une analyse chromatographique gaz-liquide à - 78° C, température de la neige carbonique. L'agent de partage était le n-heptane sur grains de verre ou sur brique écrasée, dans des colonnes de 6 m, 15 m et 30 m de longueur. Ces auteurs ont réussi à analyser les principaux constituants de l'air en utilisant une concentration de n-heptane de 28 % en poids sur brique écrasée et signalent que la désorption des gaz qu'ils ont étudiés suit l'ordre de leurs points d'ébullition. Toutefois, nous avons remarqué qu'ils insistent sur l'intérêt d'une analyse à - 78° C. Les résultats de nos expériences effectuées comme nous l'avons vu entre 0° et 100° C montrent que les séparations peuvent être réalisées plus complètement à l'aide de la chromatographie gaz-solide, sur des colonnes de 2 m de longueur (au lieu de 30 m). En fait, l'adsorbant ou l'agent de partage joue un rôle au moins aussi important que le domaine de température auquel on se place pour effectuer l'analyse. Le phénomène de trainée rencontré en chromatographie gaz solide et que PORTER et JOHNSON trouvent extrêmement gênant, peut en fait être correctement éliminé en jouant sur le débit du gaz vecteur et la température de la colonne.

Pratiquement, ce phénomène ne s'est pas manifesté dans nos analyses.

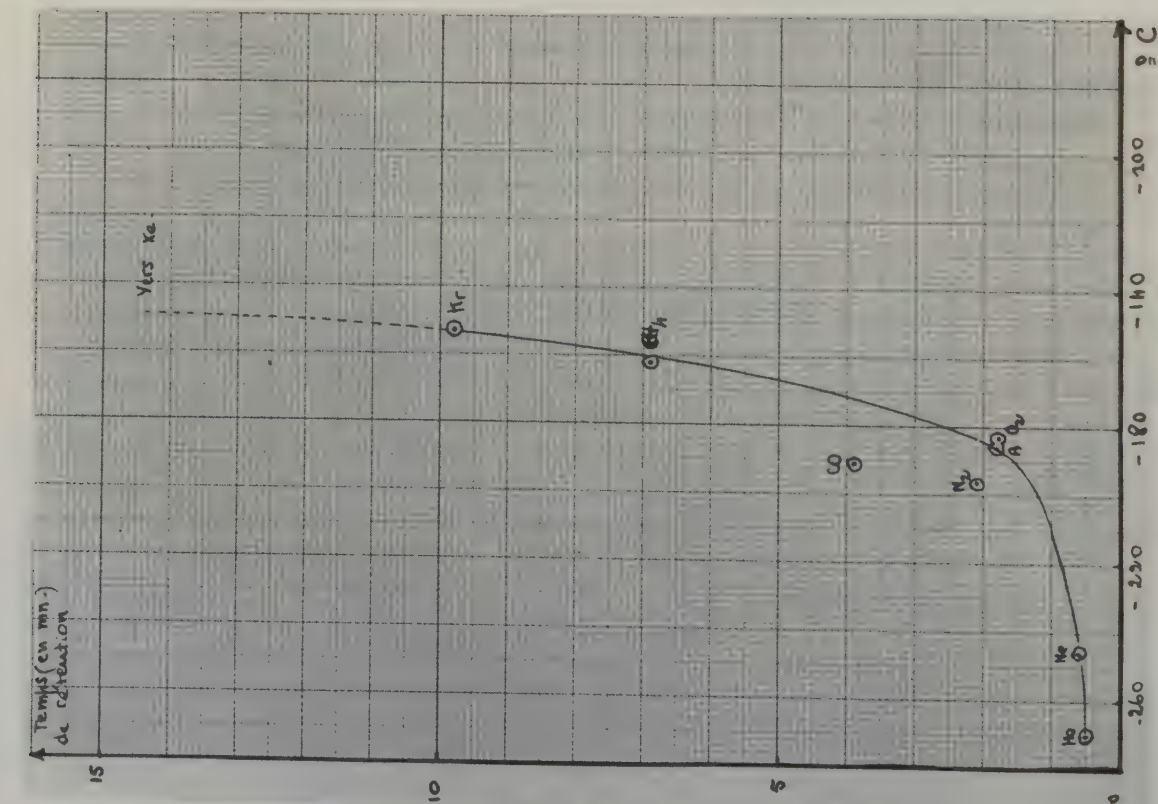


Fig. 21 - Variation des temps de rétention en fonction des températures d'ébullition ; Charbon actif : 25° C

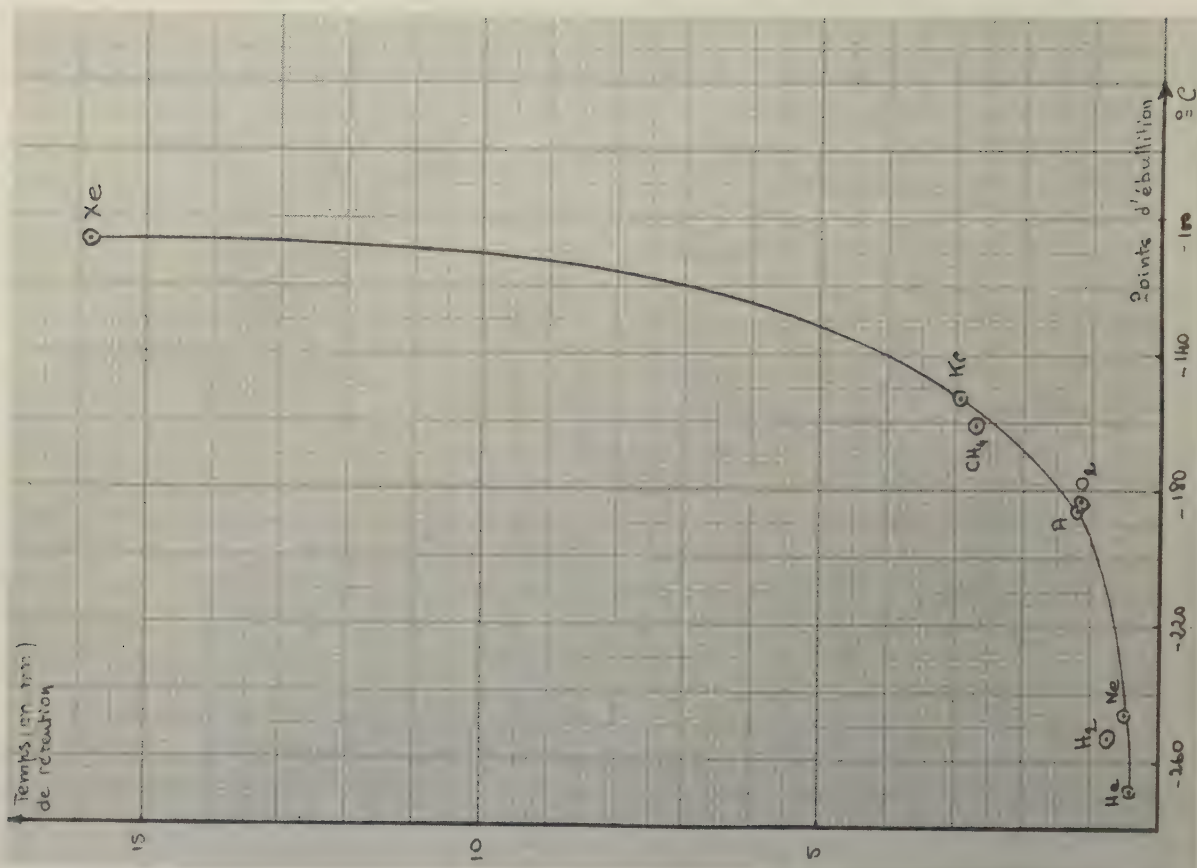


Fig. 22 - Variation des temps de rétention en fonction des températures d'ébullition ; Charbon actif : 100° C

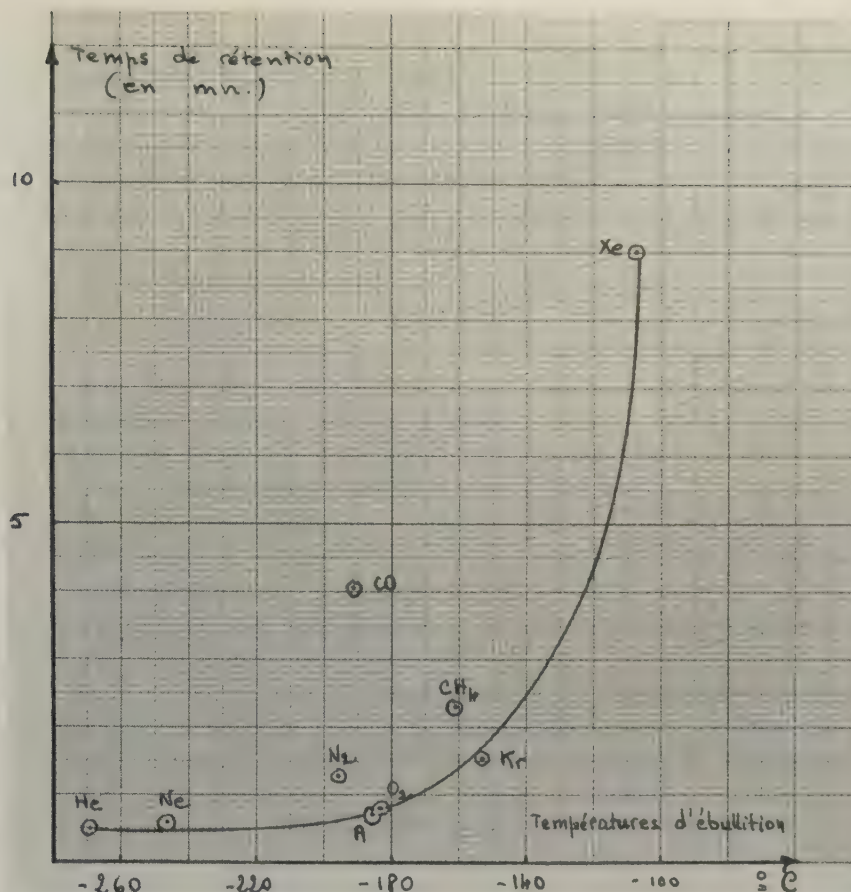


Fig. 23 - Variation des temps de rétention en fonction des températures d'ébullition ; Tamis moléculaire 13 X : 0° C

Nous avons pensé que la taille des molécules était un des points qui permettrait d'interpréter l'inversion de l'ordre de désorption en fonction de la température d'ébullition des gaz.

C'est dans ce but que nous avons tenté une comparaison de l'ordre de désorption avec une classification des gaz suivant leur diamètre moléculaire.

2°) Ordre de désorption et diamètres moléculaires

Le diamètre moléculaire d'un gaz, indépendamment du phénomène d'adsorption, peut intervenir lors de la diffusion des gaz dans les pores de l'adsorbant ou entre les particules d'adsorbant.

On peut admettre que les molécules plus petites diffusent plus rapidement. Le débit du gaz porteur intervient alors par les forces d'entraînement qu'il développe. En effet, si on augmente la vitesse de circulation, les composants dont les temps de rétention sont initialement très voisins, sortent ensemble de la colonne sans être séparés.

Nous avons comparé dans le tableau (IV) les diamètres moléculaires mesurés par viscosité par CHAPMAN et COWLING [30] [31] avec les temps de rétention mesurés dans les conditions expérimentales indiquées précédemment.

De cette comparaison, on peut tirer un certain nombre de remarques.

Sur charbon actif, aussi bien à 25° C qu'à 100° C, avec l'hydrogène ou l'azote comme gaz porteur, la désorption des gaz s'effectue dans le même sens que l'augmentation des diamètres moléculaires.

Il en est tout autrement en employant des tamis moléculaires pour lesquels de nombreuses exceptions sont notées.

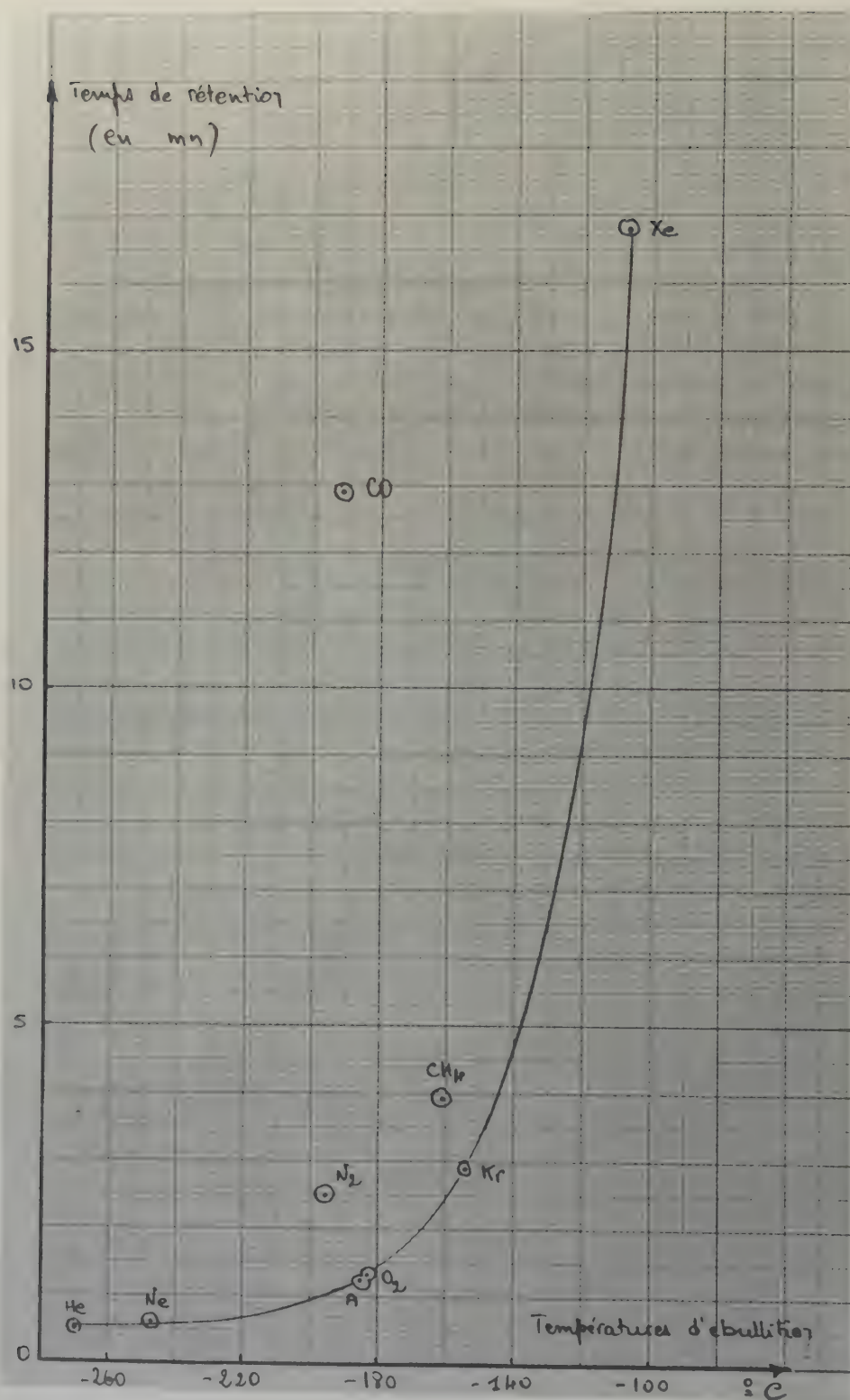


Fig. 24 - Variation des temps de rétention en fonction des températures d'ébullition ; Tamis moléculaire 5 Å : 25° C

- L'oxygène sort après l'argon bien que son diamètre moléculaire soit inférieur à celui de l'argon. Toutefois, dans ce cas précis, les diamètres moléculaires ne diffèrent que très peu et certains auteurs [32] les classent en sens inverse.

- L'oxyde de carbone présente la particularité d'avoir un temps de rétention très long par rapport aux autres gaz de dimensions comparables.

- Enfin, le méthane dont le diamètre moléculaire est inférieur à celui du krypton, sort après ce gaz.

TABLEAU IV

Variations du temps de rétention en fonction des diamètres moléculaires

Gaz	Diamètres moléculaires en Å	Temps de rétention			
		Charbon actif 25° C	Charbon actif 100° C	TM 13 X 0° C	TM 5 Å 25° C
He	2,174	30 s	28 s	32 s	35 s
Ne	2,594	35 s	33 s	35 s	37 s
H ₂	2,730	G. P.	42 s	G. P.	G. P.
O ₂	3,620	1 mn 50 s	1 mn 12 s	46 s	1 mn 20 s
A	3,664	1 mn 50 s	1 mn 12 s	43 s	1 mn 15 s
N ₂	3,756	2 mn 05 s	G. P.	1 mn 20 s	2 mn 30 s
CO	3,766	2 mn 55 s	2 mn	4 mn 05 s	12 mn 55 s
CH ₄	4,158	6 mn 55 s	2 mn 42 s	2 mn 20 s	3 mn 55 s
Kr	4,172	8 mn 50 s	2 mn 54 s	1 mn 32 s	2 mn 55 s
Xe	4,916	Plus de 40 mn	15 mn 48 s	9 mn	16 mn 45 s

Ces quelques remarques sont matérialisées par les diagrammes 25 - 26 - 27 - 28.

Nous avons recherché une explication à ces phénomènes dans la nature et la structure de l'adsorbant.

JANÁK [28] étudiant une séparation analogue à la notre sur tamis moléculaire remarquait un changement de l'ordre d'élution CO - CH₄ suivant la teneur en eau du tamis moléculaire. Nous avons également remarqué le même phénomène au cours de la préparation de tamis moléculaire, par chauffage graduel de l'adsorbant. Au fur et à mesure que l'on augmente la température de chauffage, l'oxyde de carbone qui, initialement sort avant le méthane, sort ensuite en même temps que lui, puis sort après lui et tend à s'en éloigner de plus en plus.

JANÁK attribue ce phénomène à l'action de l'adsorbant dont la surface est polarisée, sur les molécules d'oxyde de carbone qui possèdent un moment dipolaire.

Remarquons toutefois, que nous avons également rencontré une telle anomalie pour le couple N₂ - Kr. Ainsi que nous l'avons dit, sur un tamis moléculaire 5 Å, chauffé à 250° C, le krypton sort après l'azote. Nous avons observé qu'après un traitement de l'adsorbant à 350°, le krypton apparaissait entre l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que le montre la fig. 29. Cette variation relative des temps de rétention du krypton et de l'azote ne peut s'expliquer par la théorie donnée par JANÁK, puisque le krypton a un moment dipolaire nul. Il faut donc rechercher dans les autres propriétés physiques de l'adsorbant l'explication de ce phénomène.

Ces variations des temps de rétention suivant le traitement thermique de l'adsorbant peuvent alors expliquer les déviations notées dans les diagrammes [27] et [28].

Remarque

L'étude du diagramme 29 montre une anomalie dans le forme du pic de l'oxygène. Nous avons été amenés ultérieurement à attribuer cette déviation à un début de séparation de l'argon et ce fait nous a conduit à une tentative de séparation de l'argon de l'air atmosphérique dans les conditions ambiantes. Cette séparation est particulièrement délicate.

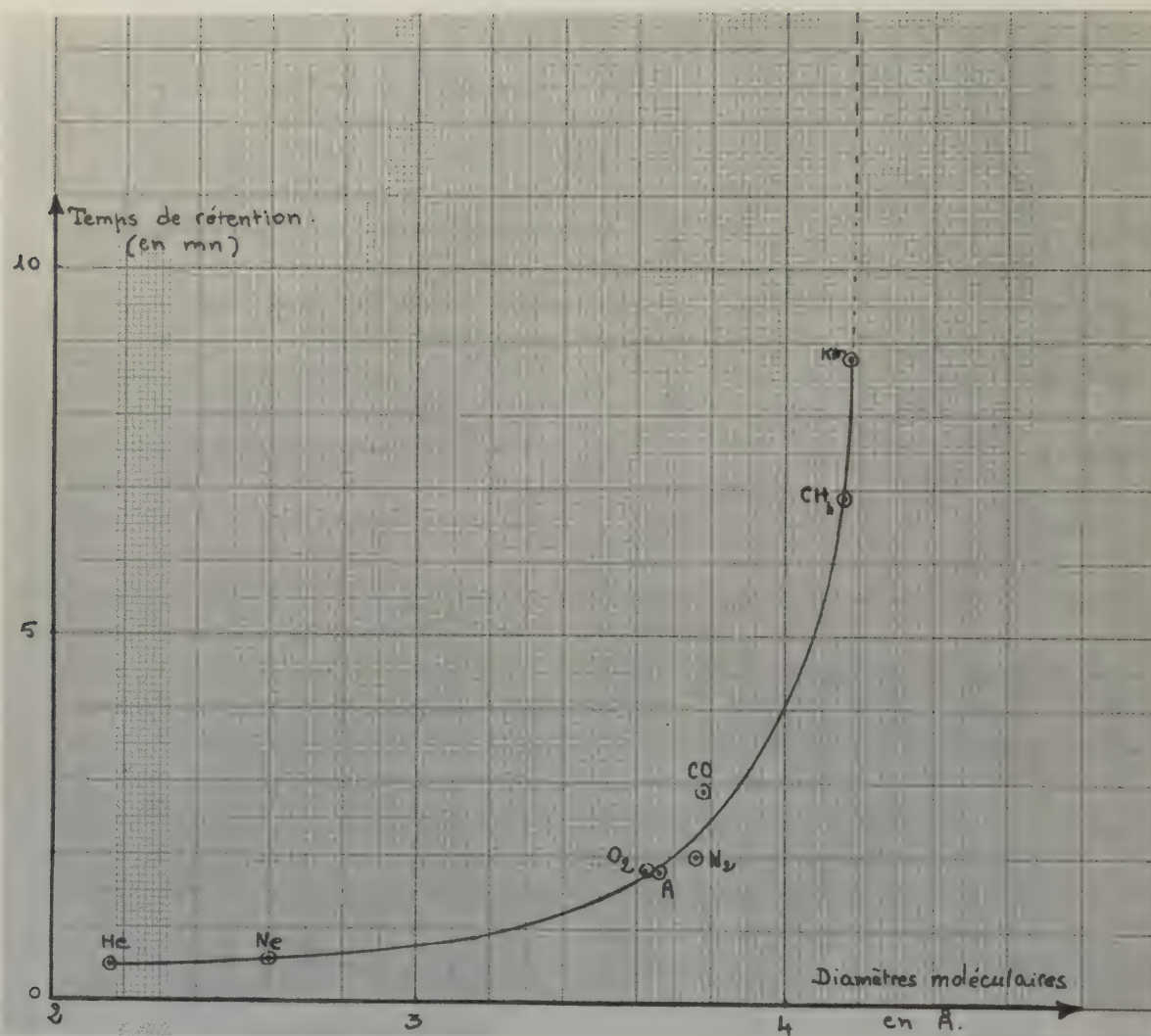


Fig. 25 - Variations des temps de rétention en fonction des diamètres moléculaires : Charbon actif : 25° C

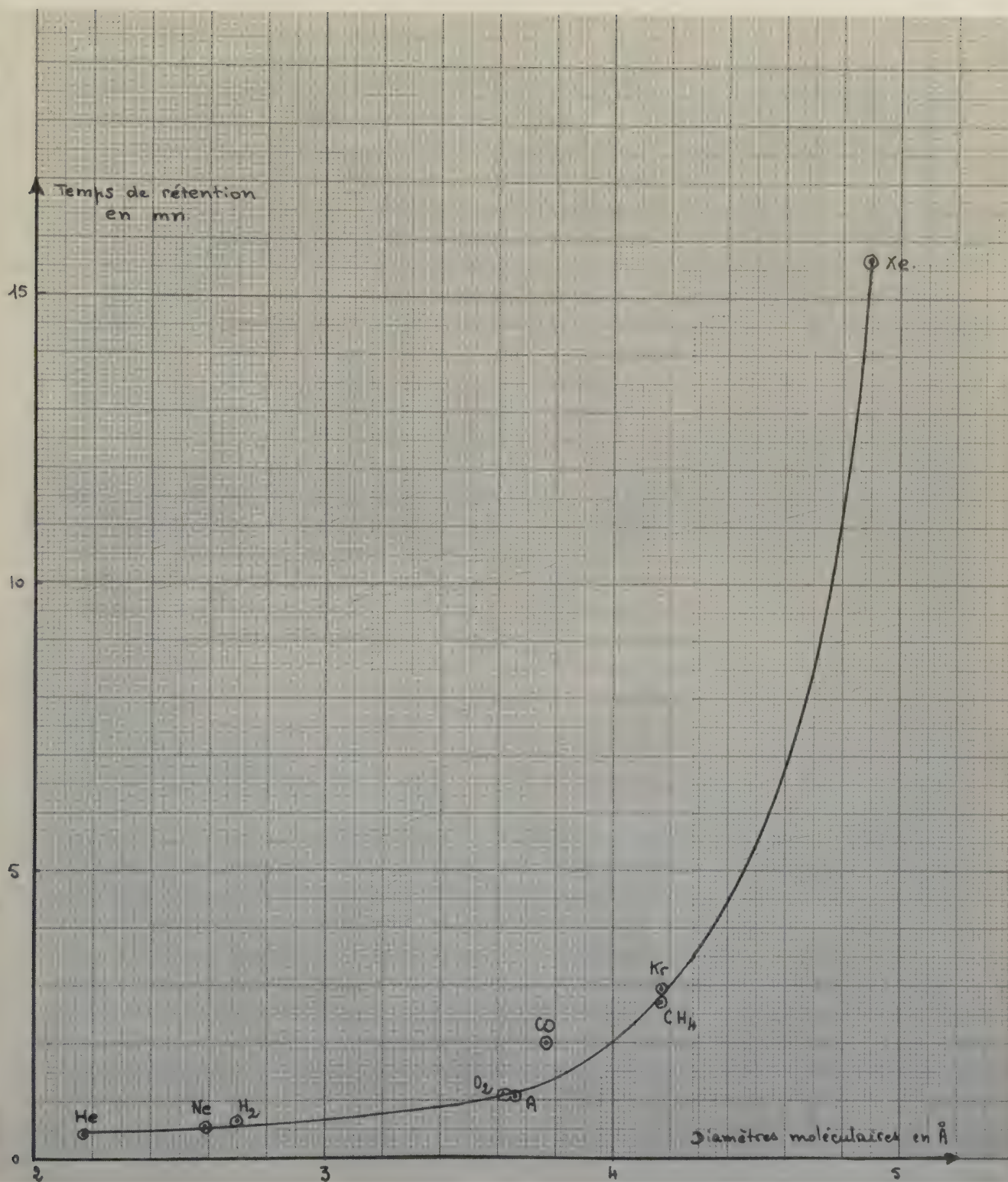


Fig. 26 - Variations des temps de rétention en fonction des diamètres moléculaires : Charbon actif : 100° C

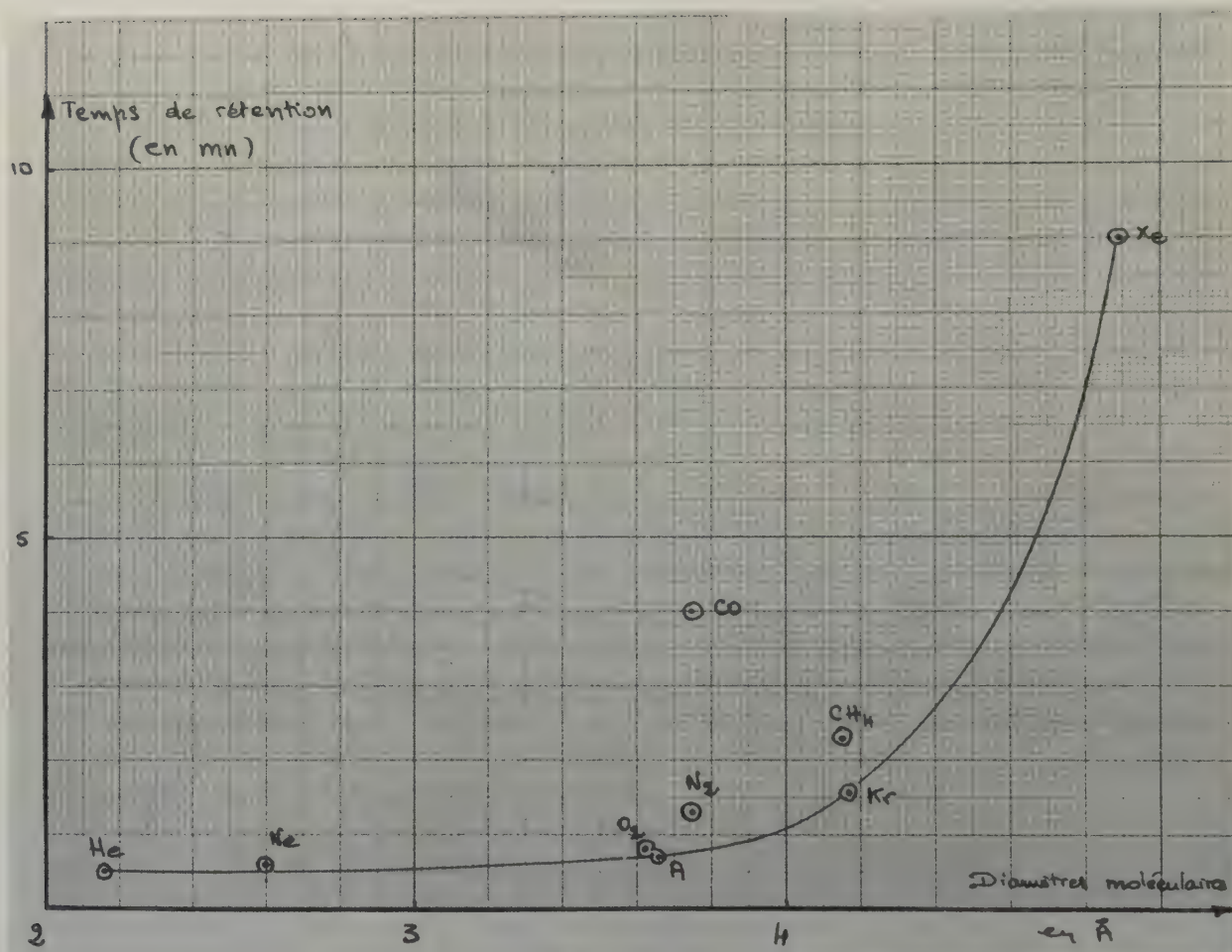


Fig. 27 - Variations des temps de rétention en fonction des diamètres moléculaires : Tamis moléculaire 13 X : 0° C

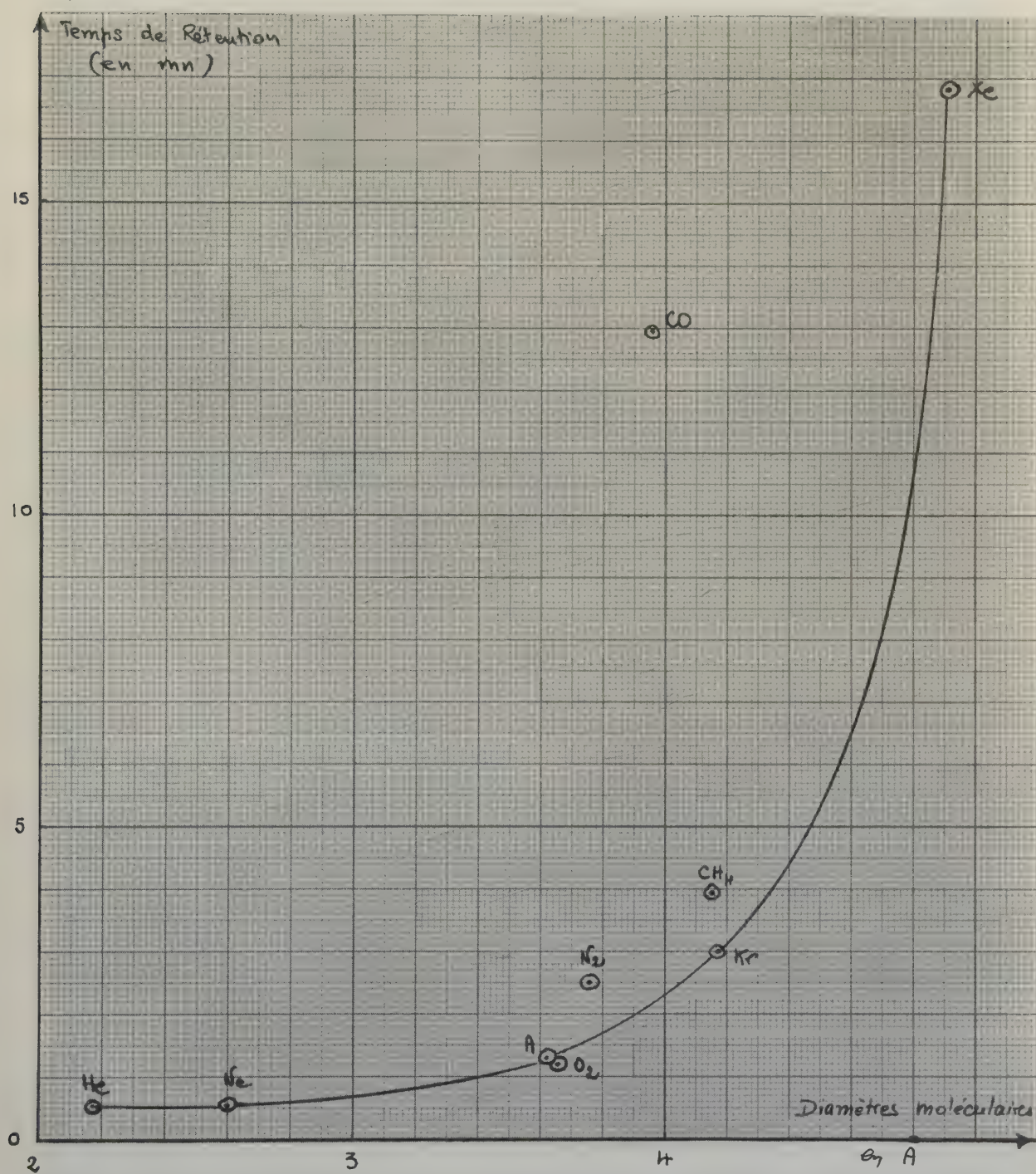


Fig. 28 - Variations des temps de rétention en fonction des diamètres moléculaires : Tamis moléculaire 5 Å : 25° C

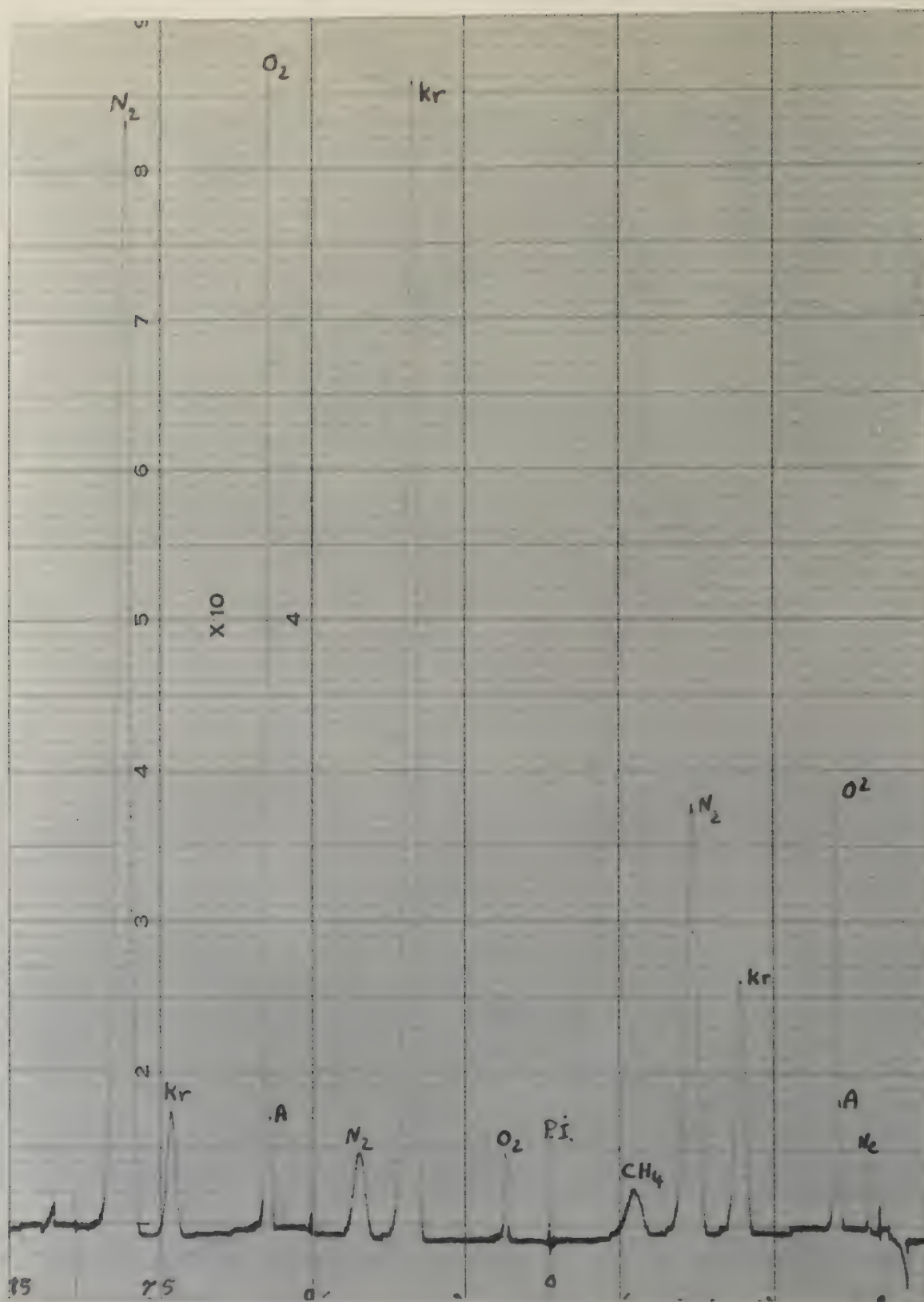


Fig. 29 - Adsorbant : Tamis moléculaire 5 Å ; Gaz porteur : H_2 ; Température 5° C ; Longueur de la colonne : 2 m ; Débit du gaz porteur : 40 ml/mn

CHAPITRE IV

ESSAI D'ANALYSE QUANTITATIVE

I - EFFET DU GAZ PORTEUR SUR LA REPONSE DU DETECTEUR

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet que peut présenter l'utilisation de tel ou tel gaz porteur sur la réponse du détecteur. La hauteur ou la surface d'un pic, représentatif d'un gaz donné à concentration déterminée varie en effet si on prend des gaz porteurs différents.

Rappelons que l'équation donnant la réponse catharométrique E à une température $t^{\circ}C$ s'écrit sous la forme (p. 16) :

$$E = \frac{1}{16 a} R_{t_f}^2 I^3 \frac{\alpha}{1 + \alpha_{t_f}} \frac{2 b}{1 + b} \frac{\Delta K}{K_g^2}$$

RAY [21] a suggéré que l'utilisation de l'argon ou d'autres gaz porteurs à basses conductibilités thermiques augmentait la sensibilité des détecteurs thermiques employés en chromatographie en phase gazeuse. Il a proposé, pour la sensibilité du catharomètre, lorsque la concentration c du composant reste petite dans le gaz vecteur, l'équation approximative :

$$\frac{dt}{dc} = A \left| \frac{dK}{K_g^2} \right| = A \frac{K_g - K_i}{K_g^2}$$

dans laquelle les variations relatives de températures sont données par rapport aux conductibilités thermiques du gaz porteur (K_g) et celle du gaz élué (K_i), A étant une constante.

Toutefois, cette thèse est contestée par B. A. SCOTT et A. G. WILLIAMSON [34], ainsi que par M. EDEN [35]. En calculant la sensibilité de ce type de détecteur pour certaines matières organiques, ils ont constaté que l'hélium ayant une conductibilité thermique plus élevée que celle des autres vapeurs donne une sensibilité presque constante qui permet d'estimer quantitativement les concentrations des constituants d'un mélange.

Nous avons calculé la sensibilité (à un facteur de proportionnalité près) du catharomètre en utilisant l'équation de RAY pour l'ensemble des solutés, en prenant des gaz porteurs différents. Les résultats ainsi obtenus sont portés dans le tableau (V).

De cette comparaison, il résulte que l'argon doit présenter une meilleure sensibilité lorsqu'il est utilisé comme gaz porteur et lorsqu'on essaie de doser les gaz légers, à forte conductibilité thermique.

Au contraire, la sensibilité du catharomètre est pratiquement nulle lorsqu'on tente de déceler un échantillon en utilisant un gaz porteur dont la conductibilité thermique est très voisine de la sienne. C'est le cas, par exemple, de l'azote et de l'oxygène : on ne peut se servir de l'azote comme gaz porteur pour la détection de l'oxygène.

Remarquons également que la sensibilité du détecteur n'est généralement pas constante pour les différents échantillons lorsqu'on utilise des gaz porteurs différents. Toutefois, pour l'hydrogène ou l'hélium utilisés comme gaz porteurs, la sensibilité quoique faible, reste toujours constante.

Nous avons représenté (fig. 30) les variations de la sensibilité du détecteur (à un facteur près), en fonction de la conductivité thermique du gaz porteur.

Le diagramme (a) est relatif à l'utilisation de l'azote comme gaz éluant et le diagramme (b) à l'utilisation de l'hydrogène.

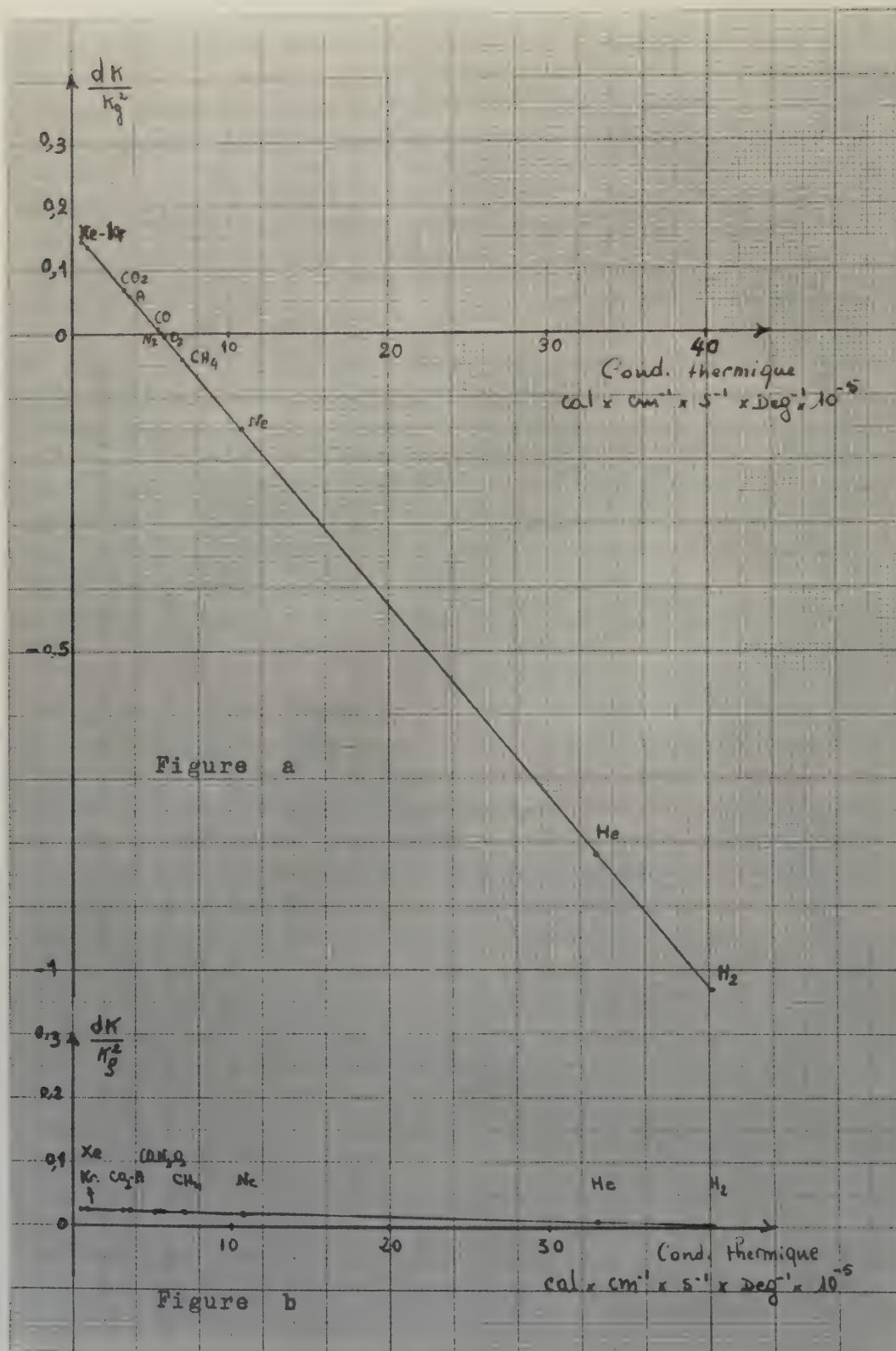


Fig. 30 -

TABLEAU V

Sensibilité du détecteur en utilisant des gaz porteurs différents

Substance à analyser	Conductibilité thermiques en calorie cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹ × 10 ⁻⁵ à 0° C	Poids moléculaire	$\frac{dK}{K^2g}$ pour les gaz porteurs				
			H ₂	He	CH ₄	N ₂	A
Air	5,83	-	-	-	-	-	-
H ₂	40,6	2	0	0,0061	- 0,64	- 1,00	- 2,45
He	33,6	4	0,0042	0	- 0,507	- 0,823	- 1,95
Ne	10,86	20,18	0,0018	0,0201	- 0,0702	- 0,149	- 0,465
CH ₄	7,21	16	0,020	0,0233	0	- 0,0414	- 0,221
O ₂	5,89	32	0,021	0,0245	0,025	- 0,0024	- 0,131
N ₂	5,81	28	0,211	0,0246	0,027	0	- 0,128
CO	5,63	28	0,0212	0,0247	0,03	0,0077	- 0,116
A	3,88	39,94	0,0222	0,0264	0,064	0,057	0
CO ₂	3,55	44	0,0225	0,0266	0,071	0,0678	0,018
Kr	2,1	83,80	0,0238	0,0278	0,098	0,1093	0,116
Xe	1,23	131,30	0,0238	0,0286	0,115	0,136	0,17

Dans le cas général, il apparait donc nécessaire d'apporter une correction, qui interviendra pour chaque soluté et dépendra à la fois du gaz porteur utilisé et des autres gaz élués.

Soit un mélange de n gaz à séparer et à détecter à l'aide du catharomètre, et soient S₁ S₂. S_i..... S_n les surfaces des pics enregistrés correspondants.

La surface S_i de l'un de ces pics est proportionnelle à la réponse E du catharomètre.

Soit
$$S_i = B x_i \frac{K_g - K_i}{K_g^2} = B x_i \frac{d K_i}{K_g^2}$$

où B est un coefficient de proportionnalité et x_i la fraction molaire du constituant i dans le gaz porteur.

D'où l'expression de x_i :

$$x_i = \frac{S_i}{B \frac{d K_i}{K_g^2}}$$

On peut calculer à partir des valeurs x_i la composition d'un mélange, en pourcentage par exemple :

$$P_i (\%) = \frac{100 x_i}{\sum_i x_i}$$

soit :

$$P_i (\%) = \frac{100 \cdot \frac{S_i}{B \frac{d K_i}{K_g^2}}}{\frac{S_1}{B \left(\frac{d K_1}{K_g^2}\right)} + \dots + \frac{S_i}{B \left(\frac{d K_i}{K_g^2}\right)} + \dots + \frac{S_n}{B \left(\frac{d K_n}{K_g^2}\right)}}$$

Multipliant haut et bas par B $\left(\frac{d K_i}{K_g^2}\right)$

$$P_i (\%) = \frac{100 S_i}{S_1 \left(\frac{d K_i}{d K_1} \right) + \dots S_i \dots + S_n \left(\frac{d K_i}{d K_n} \right)}$$

En d'autres termes, nous avons établi une relation permettant le calcul de la composition d'un mélange en utilisant pour ce calcul les surfaces corrigées des pics, en tenant compte de la sensibilité calculée théorique du détecteur.

Lorsque la conductibilité du gaz porteur est très grande devant chacune de celles des gaz élués, on a sensiblement :

$$d K_i \approx d K_n$$

et les termes correctifs sont chacun égal à 1.

Dans ce cas, la relation établie précédemment devient :

$$P_i (\%) = \frac{100 S_i}{S_1 + \dots + S_i + \dots + S_n} = \frac{100 S_i}{\sum S_i}$$

C'est le cas par exemple lorsqu'on utilise l'hydrogène et l'hélium comme gaz porteurs et que les gaz séparés sont l'oxygène, l'azote (ou l'air), l'argon, le gaz carbonique etc. Ceci peut expliquer pourquoi B. A. SCOTT, A. G. WILLIAMSON [34], M. EDEN et al [35] contestent la théorie de RAY.

II - DOSAGE DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE DANS L'AIR

Nous avons réalisé le dosage de l'anhydride carbonique contenu dans l'air atmosphérique et toujours dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Les échantillons ont été prélevés à l'intérieur de notre laboratoire, puis à l'extérieur des bâtiments.

L'analyse est effectuée sur une colonne de 2 m de longueur contenant du gel de silice (0,25 - 0,30 mm) maintenue à une température de 20° C. Le gaz porteur était l'hydrogène avec un débit de 20 ml/mn.

Les échantillons à analyser sont prélevés et introduits directement sans utiliser la méthode de concentration à basse température dont se sont servis N. BRENNER et L. ETTRE [39].

L'enregistrement (31) est relatif à une telle séparation. Les figures (31 a) et (31 b) correspondent à des échantillons respectivement de 10 et 5 cm³ prélevés dans le laboratoire, tandis que la (figure 31 c) a trait à un échantillon prélevé sur la façade sud du bâtiment du C. E. A. au niveau de 3ème étage.

La relation (1) établie précédemment s'écrit dans ce cas :

$$P_{CO_2} = \frac{100 S_{CO_2}}{S_{CO_2} + S_{air} \frac{K_{H_2} - K_{CO_2}}{K_{H_2} - K_{air}}} = \frac{100 S_{CO_2}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}} \quad (2)$$

Les surfaces des pics ont été mesurées directement en effectuant le produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur, ou par planimétrie et l'application de la relation ci-dessus a conduit à l'établissement du tableau (VI).

Erreurs et termes correctifs

Prenons la différentielle logarithmique de l'équation (2) :

$$\frac{dp_{CO_2}}{P_{CO_2}} \leq \frac{dS_{CO_2}}{S_{CO_2}} - \frac{dS_{CO_2}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}} - \frac{1,07 dS_{air}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}}$$

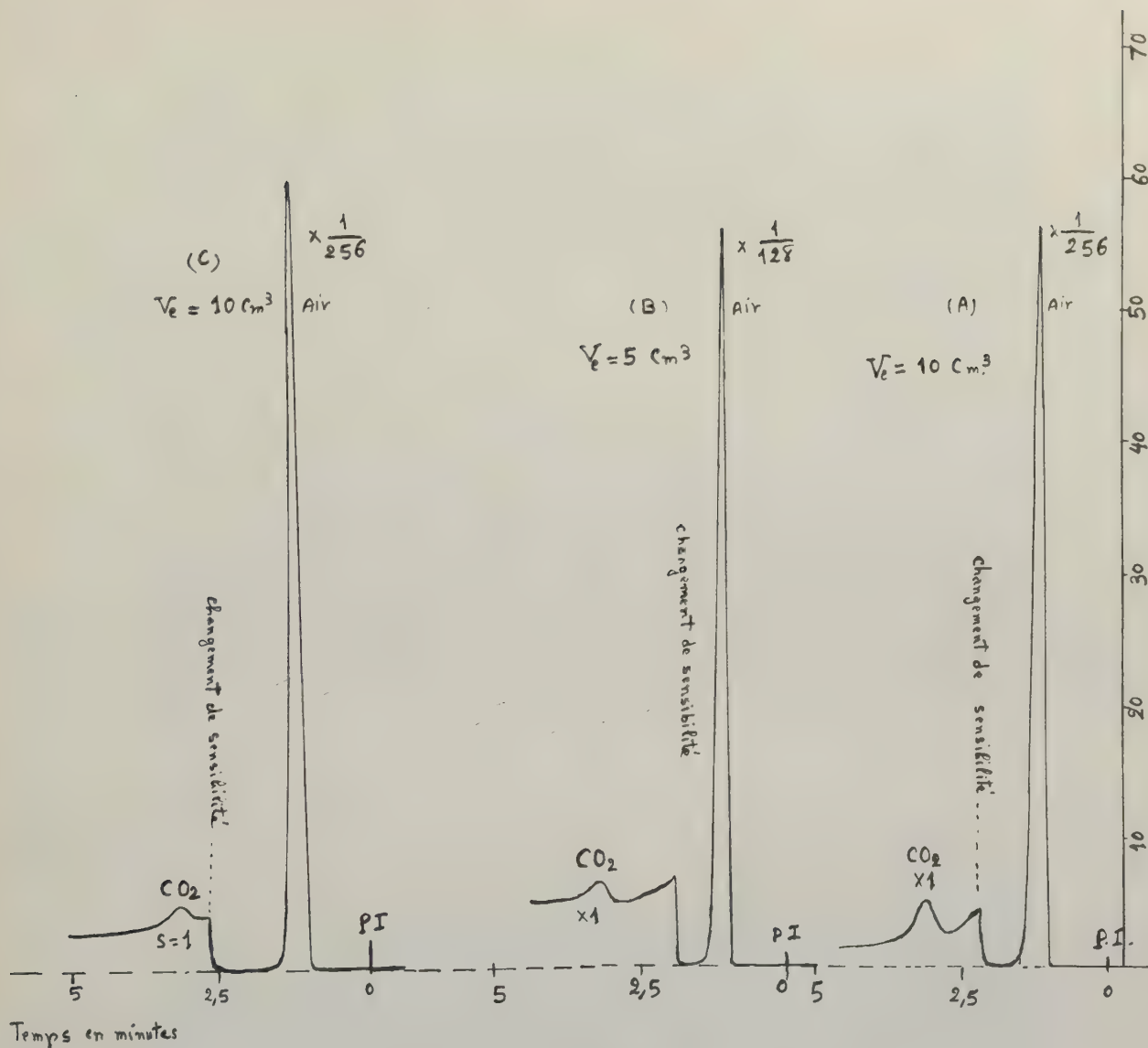


Fig. 31 - Mesure du gaz carbonique dans l'air atmosphérique.

soit :

$$\frac{dp_{CO_2}}{p_{CO_2}} \leq dS_{CO_2} \left[\frac{1}{S_{CO_2}} - \frac{1}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}} \right] - \frac{1,07 dS_{air}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}}$$

$$\frac{dp_{CO_2}}{p_{CO_2}} \leq \frac{1,07 S_{air} dS_{CO_2}}{S_{CO_2} (S_{CO_2} + 1,07 S_{air})} - \frac{1,07 dS_{air}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}}$$

passant aux incertitudes, il vient :

$$\frac{dp_{CO_2}}{p_{CO_2}} \leq \frac{1,07 S_{air} dS_{CO_2}}{S_{CO_2} (S_{CO_2} + 1,07 S_{air})} + \frac{1,07 dS_{air}}{S_{CO_2} + 1,07 S_{air}}$$

L'erreur de mesure sur la surface du pic du CO_2 a été évaluée à 2 mm^2 et celle commise sur la surface du pic de l'air à 100 mm^2 .

D'autre part, les conductivités thermiques sont celles intervenant à 0° C. Il n'a pas été fait de correction pour ces données bien que nos expériences aient été conduites à 20° C, le terme en $\frac{dK_t}{dK_n}$ étant déjà un terme correctif, et les conductivités intervenant par leur rapport.

TABLEAU VI
Dosage de l'anhydride carbonique dans l'air

Echantillon cm ³	S _{co₂} mm ²	Sensibilité CO ₂	S _{air} mesurée mm ²	Sensibilité air	S _{air} réelle mm ²	P _{co₂} %	Erreur com- mise sur la mesure
10	20 ± 2	1	254 ± 10	256	65.024 ± 2560	0,028 ₇	± 0,004
5	9 ± 2	1	225 ± 10	128	28.800 ± 1280	0,023 ₅	± 0,003
10	7 ± 2	1	272 ± 10	256	69.632 ± 2560	0,009 ₄	± 0,001

Enfin, il n'a pas été tenu compte de l'erreur due à la colonne elle-même. Il est certain qu'à chaque mesure effectuée, une partie infime du gaz échantillon reste irréversiblement adsorbée sur la colonne, ce qui conduit à la nécessité de dégazer les colonnes après un certain nombre de manipulations. Toutefois, cette erreur reste certainement très faible.

On pourra comparer (fig. 32) les séparations de deux mélanges CO₂ - air respectivement à 10 et à 5 %.

La mesure de la surface des pics reste délicate et limite assez sévèrement la précision de la méthode. Toutefois, on pourrait grandement améliorer la précision en procédant par piégeage du gaz carbonique sur adsorbant refroidi, puis par désorption ultérieure avant d'effectuer la séparation par chromatographie.

III - SEPARATION DE L'ARGON D'AVEC L'OXYGENE - SON DOSAGE

1°) Introduction

La séparation de l'argon et de l'oxygène par la méthode chromatographique gaz-solide est très difficile du fait de la similitude des propriétés physiques de ces deux gaz : leurs points d'ébullition et leurs diamètres moléculaires sont, en effet très voisins.

Ces difficultés ont déjà été rapportées par S. A. GREENE [40] et par G. S. VISARD [41]. D'autres auteurs, E. W. LARD et R. C. HORN [42] ont séparé l'argon et l'oxygène par la méthode chromatographique sur une colonne de 3 mètres de longueur remplie de tamis moléculaire 5 Å à la température du mélange glace - acétone (- 72° C).

WILKINS et WILSON [43] ont également effectué cette analyse à - 78° C sur tamis moléculaire 5 Å.

JANÁK [2] signale que le tamis moléculaire 5 Å peut séparer partiellement l'oxygène de l'argon mais que la séparation définitive n'a pas encore trouvé de solution.

Enfin, PORTER et JONHSON [29] ont fait l'étude d'une analyse chromatographique gaz-liquide à - 78° C.

Ces auteurs réussissent alors une séparation incomplète de l'argon et de l'oxygène sur n-heptane dans des colonnes de 15 et 30 m de longueur.

Nous avons entrepris cette séparation et nous y sommes parvenus totalement sur une colonne de 4 mètres, puis sur une colonne de 2 mètres remplie de tamis moléculaire 5 Å à température ambiante. Toutefois, le tamis moléculaire utilisé a nécessité une activation particulière.

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{air}} = \frac{1}{10}$$

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{air}} = \frac{5}{100}$$

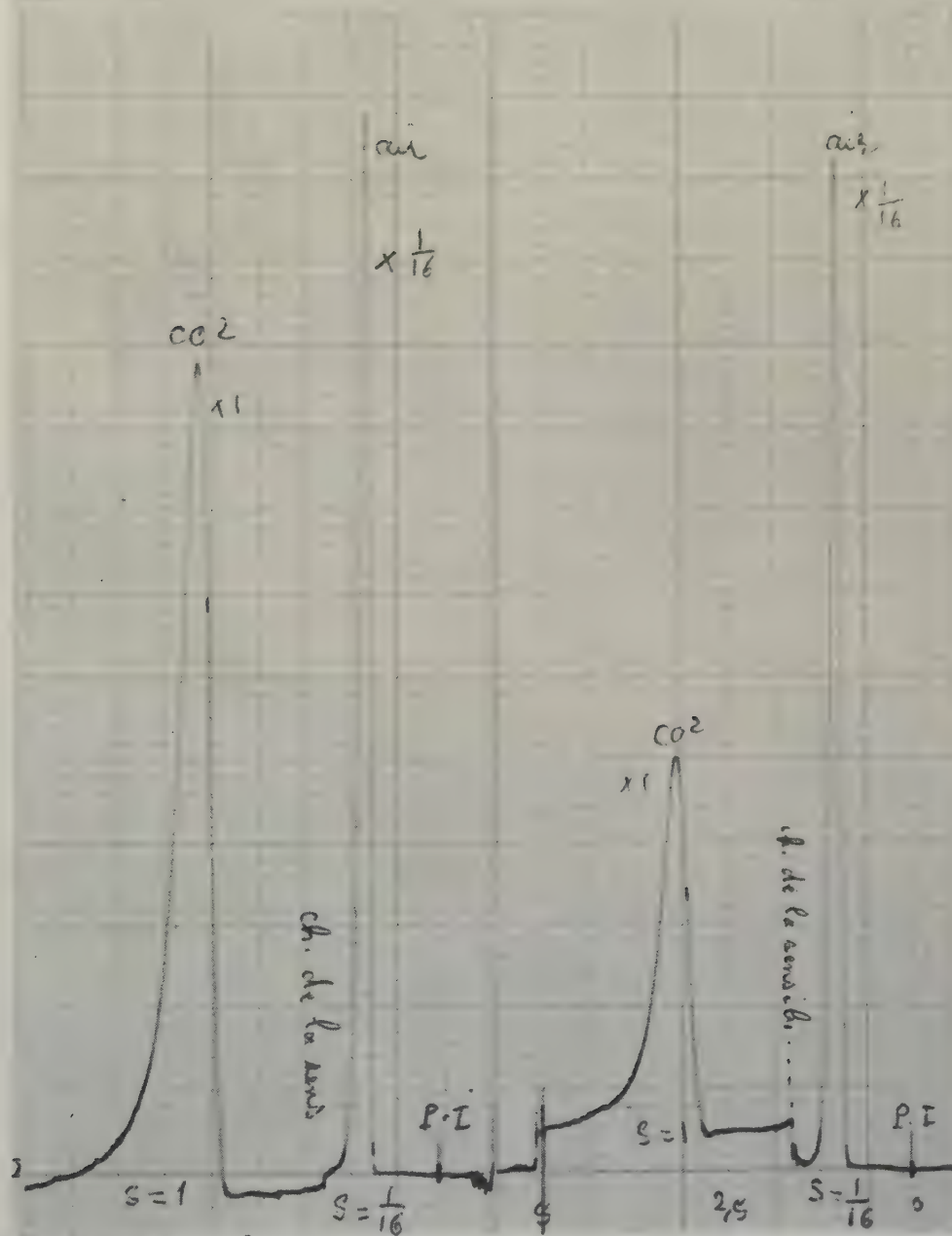


Fig. 32 - Mesure du gaz carbonique dans l'air atmosphérique ; Volume d'échantillon = 1 cm³
 colonne : gel de silice ; Gaz vecteur : H₂ ; Température de la colonne : 20° C ; Longueur de la colonne :
 2 m ; Débit du gaz vecteur : 20 ml/mn

2°) Préparation de la colonne

Cinquante grammes de tamis moléculaire 5 Å de granulométrie 0,25 - 0,30 mm ont été placés dans des creusets de porcelaine et ont été chauffés dans un four à 380° C pendant 6 heures. Nous avons alors initialement rempli une colonne de 4 mètres (2 éléments de 2 mètres chacun, montés en série) et de diamètre intérieur 3 mm. Cette colonne placée dans le compartiment thermostaté de l'appareil est réchauffée à 350° C pendant 3 heures, sous courant d'azote. La colonne est alors prête pour la séparation.

Au bout d'un certain nombre de manipulations, il est nécessaire de dégazer la colonne en la portant à nouveau à 300° C sous courant d'azote.

Nous avons alors noté une augmentation du pouvoir séparateur par rapport à celui acquis initialement. C'est ce qui nous a conduit sur ces colonnes très actives à effectuer les séparations suivantes :

3°) Résultats

La séparation a été effectuée sur une colonne de 2 m de long, à 25° C en utilisant l'hélium comme gaz porteur avec un débit de 75 ml/mn. Des échantillons d'air atmosphérique de 0,2, 0,5, 1 et 2 ml ont été analysés et l'enregistrement de ces séparations est donné (fig. 33) et (34). On peut voir que l'argon est parfaitement séparé de l'oxygène et que les trois composants de l'air peuvent être dosés. L'application de la relation (1) donne dans ce cas particulier :

$$P_A = \frac{100 S_A}{S_A + S_{O_2} \frac{dK_A}{dK_{O_2}} + S_{N_2} \frac{dK_A}{dK_{N_2}}}$$

avec

$$\frac{dK_A}{dK_{O_2}} \neq \frac{dK_A}{dK_{N_2}} = 1,07 \text{ et } \frac{dK_{N_2}}{dK_{O_2}} \neq 1$$

et nous a conduit à établir le tableau (VII).

Nous pouvons donc constater que les valeurs trouvées pour le pourcentage de l'argon dans l'air sont tout à fait comparables aux valeurs données dans la littérature. (0,934 % A, 20,946 % O₂ et 78,084 % N₂). La précision cependant est encore très limitée du fait de l'incertitude commise sur la mesure des surface.

La fig. (35) montre une séparation des constituants d'un mélange Ne - H₂ - A - air et Kr. Cette séparation a été effectuée sur une colonne de 4 mètres avec de l'hélium comme gaz porteur à un débit de 40 ml/mn. Notons que sur cette colonne de tamis moléculaire 5 Å très activée, le Ne a été également séparé de l'hydrogène.

TABLEAU VII
Dosage de l'argon de l'air

Echantillon cm ³	S _A mm	S _{O₂} mm ²	S _{N₂} mm ²	Sensibilité pour A, O ₂ et N ₂	P _A %	P _{O₂} %	P _{N₂} %
0,2	7,5 ± 1,5	133 ± 13	518 ± 22	1/2	1,0 ± 0,2	20,2 ± 2	78,7 ± 3
0,5	12,5 ± 2	245 ± 24	1000 ± 40	1/2	0,93 ± 0,1	19,5 ± 2	79,6 ± 3
1	13,1 ± 2	206 ± 20	891 ± 35	1/4	1,1 ± 0,2	18,5 ± 2	80,3 ± 3
2	27 ± 4	308 ± 30	1296 ± 50	1/4	1,5 ± 0,2	19 ± 2	79,5 ± 3

Ces quelques exemples illustrent de façon frappante que la préparation de la colonne joue un rôle primordial, et qu'un tamis moléculaire bien activé peut séparer l'argon de l'oxygène à la température ambiante. Les essais d'analyse quantitative que nous avons effectués nous ont montré que la mesure des surfaces limite la sensibilité de la méthode.

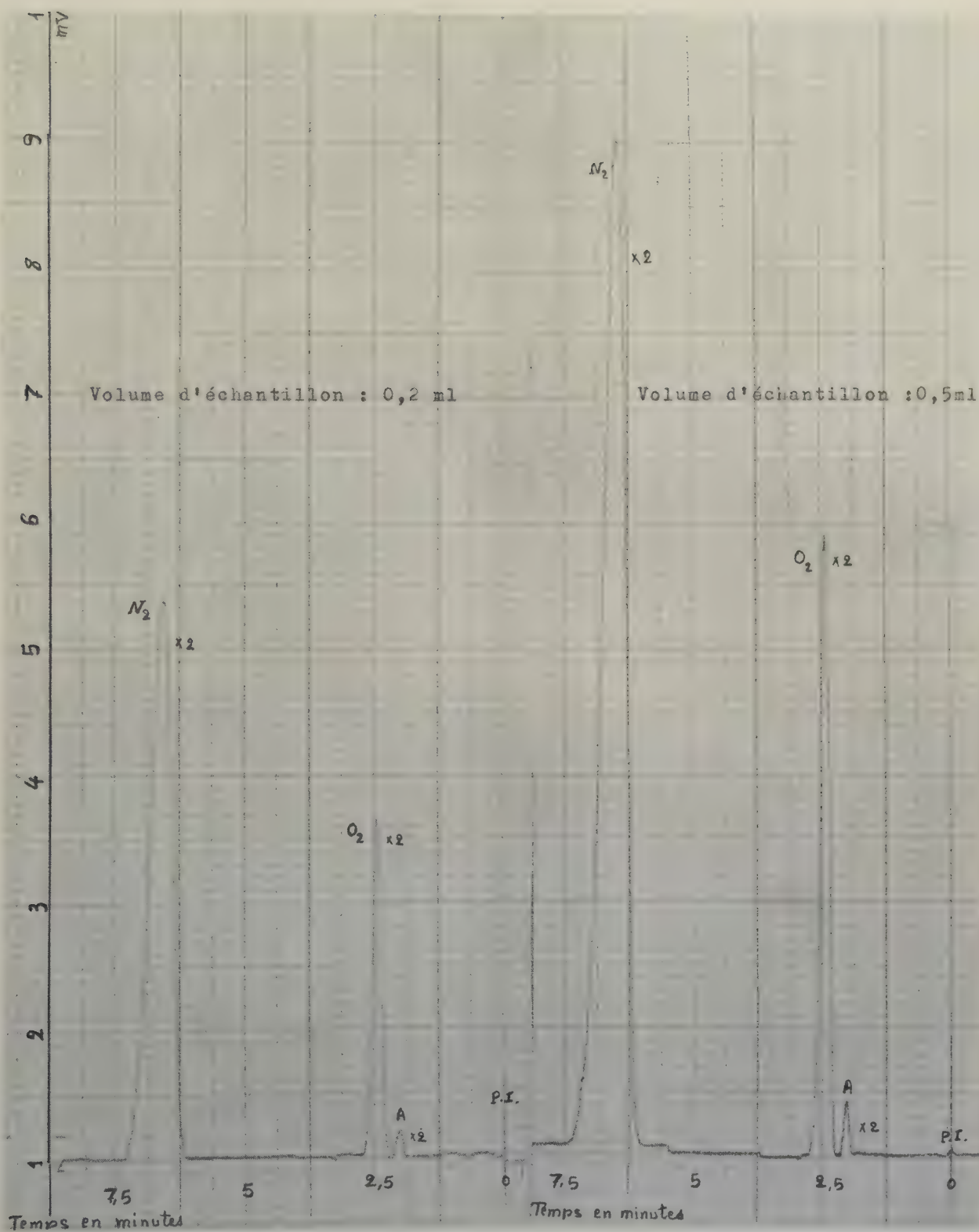


Fig. 33 - Analyse de l'air

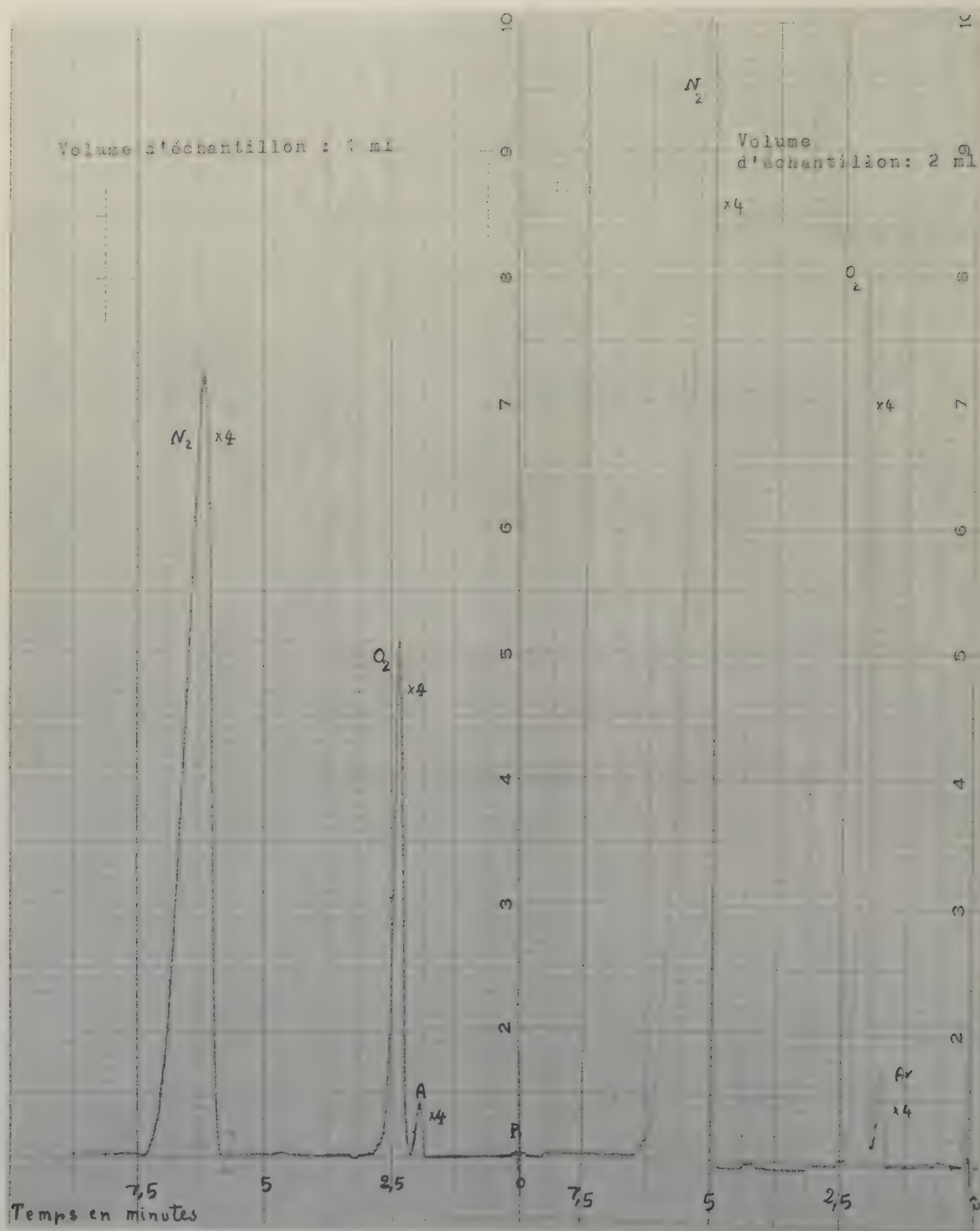


Fig. 34 - Analyse de l'air

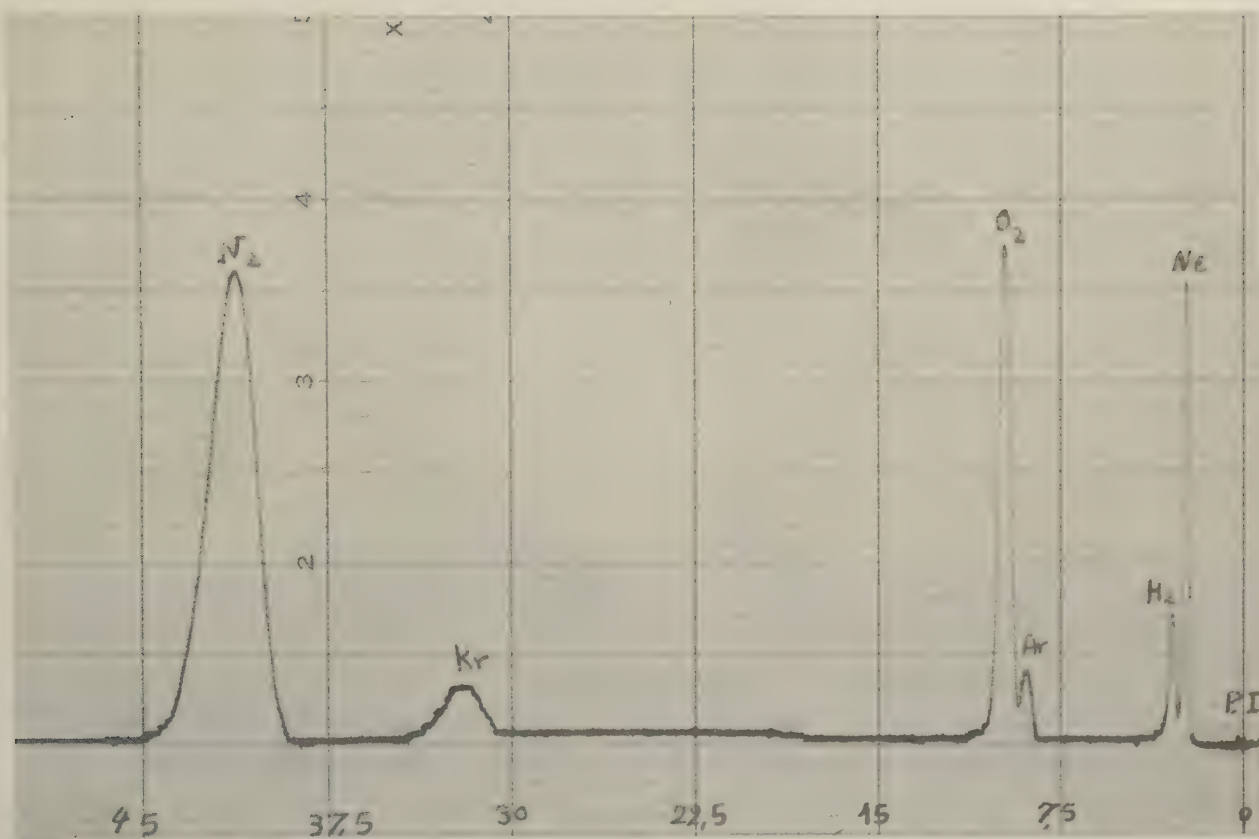


Fig. 35 - Adsorbant : Tamis moléculaire 5 Å ; Gaz porteur : He ; Débit du gaz porteur : 40 ml/mn ; Température de la colonne : 0° C ; Longueur de la colonne : 4 m ; Volume d'échantillon : 0,5 ml ; Sensibilité : 1

Cette étude nous a permis finalement de faire un choix parmi les trois adsorbants classiques, gel de silice, charbon actif, et tamis moléculaires selon les séparations à effectuer.

Nous avons essayé de faire apparaître une corrélation entre le temps de rétention d'une part et les températures d'ébullition, et les diamètres moléculaires d'autre part.

Enfin, nous avons tenté une analyse de l'air. Nous avons réussi sans aucune concentration préalable à mettre en évidence le gaz carbonique de l'air sur gel de silice, et à séparer l'argon de l'oxygène sur tamis moléculaire. Leur dosage a été également réalisé en tenant compte de la sensibilité théorique de l'appareillage.

DEUXIÈME PARTIE

MISE AU POINT D'UN DÉTECTEUR D'IONISATION

L'étude de la détection des gaz à l'aide d'une chambre d'ionisation a pour but, dans un premier stade, de déterminer les conditions optimales de fonctionnement avec des gaz non actifs (surtout krypton et xénon à faible concentration). Dans un second stade, cette chambre d'ionisation devra être adaptée à des mesures d'activité.

Nous avons limité notre travail à l'étude des conditions optimales de détection, des gaz non actifs, en utilisant comme source radioactive du ^{239}Pu qui émet des particules α d'énergie 5,15 MeV. Dans ce cas, la chambre fonctionne comme détecteur d'ionisation.

CHAPITRE I

DÉTECTEURS D'IONISATION

I - GENERALITES

Nous avons déjà signalé l'utilisation de chambres d'ionisation pour la détection des gaz. Nous avons emprunté à J. E. LOVELOCK [44] le tableau (VIII) mettant en parallèle les caractéristiques essentielles des principaux détecteurs d'ionisation.

L'étude de leurs caractéristiques nous montre que la détection des gaz permanents et en particulier de l'argon, nous conduit à l'utilisation d'un détecteur fondé :

- soit sur la mobilité d'électrons,
- soit sur la section efficace d'ionisation.

II - THEORIE SOMMAIRE DES DETECTEURS D'IONISATION

Le processus physique sur lequel sont basés les détecteurs d'ionisation est la conduction d'électricité par les gaz.

Dans les conditions habituelles de température et de pression, un gaz soumis à un champ électrique se comporte comme un isolant. La création d'ions au sein de cette atmosphère gazeuse provoque l'établissement d'un courant dû à la capture de ces ions par les électrodes.

J. E. LOVELOCK [44] décrit un détecteur très sensible fondé sur les changements de mobilité des électrons libres dans les gaz rares lorsque d'autres gaz sont présents. Toujours d'après le même auteur, aux concentrations faibles ou moyennes, un détecteur fondé sur les différences de sections efficaces d'ionisation semble plus approprié. C'est un détecteur de ce type que nous avons adopté et nous allons en étudier le principe d'une manière un peu plus détaillée.

Les premières mesures de concentration de gaz ou de vapeurs organiques par absorption de radiations ionisantes furent proposées par D. J. POMPEO et J. W. OTVOS [45] et un certain nombre de détecteurs fondés sur ce principe ont été décrits par H. BOER [46] et C. H. DEAL [47].

D'après LOVELOCK, cette méthode, quoique l'une des plus anciennes, possède un certain nombre d'avantages sur des méthodes plus récentes. C'est en effet la seule permettant la mesure correcte des concentrations du gaz dans le détecteur, la réponse du détecteur étant linéaire en fonction de la concentration du soluté. Elle peut être utilisée pour la mise en évidence de n'importe quel gaz ou vapeur et en employant n'importe quel gaz porteur. Enfin, les réponses peuvent être calculées, en principe, d'après les valeurs des sections efficaces d'ionisation.

Toutefois, LOVELOCK reproche à la méthode un certain manque de sensibilité. L'utilisation d'un amplificateur à condensateur vibrant rend néanmoins cette méthode très sensible.

La théorie de la méthode est due à J. W. OTVOS et D. P. STEVENSON [48] et à C. H. DEAL, J. W. OTVOS, J. N. SMITH et P. S. ZUCCO [47].

Le passage d'un rayonnement ionisant à travers une chambre contenant un mélange gazeux produit une ionisation constante par unité de longueur au début du parcours des particules ionisantes et la vitesse de formation des paires d'ions peut s'écrire sous la forme :

$$i = \frac{k P}{R T} \sum_i x_i Q_i$$

TABLEAU VIII
Caractéristiques essentielles des principaux détecteurs d'ionisation

Type du détecteur	Substances détectables	Quantité minimum détectable en g/sec	Substances d'étalonnage	Bruit de fond (A)	Courant de base (A)	Gaz porteur	Applications
Section efficace d'ionisation	tous les gaz et vapeurs	$2 \cdot 10^{-7}$	Propane	10^{-12}	$10^{-8} - 10^{-9}$	H ₂	Analyse de précipitation et chromatographie.
A flamme	toutes matières organiques	$3 \cdot 10^{-12}$	Propane	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-11} - 10^{-12}$	H ₂	Analyse des gaz chromatographie.
Argon	la plupart des matières organiques et inorganiques	$4 \cdot 10^{-13}$	Propane	10^{-12}	10^{-8}	A	Analyse des gaz chromatographie.
Capture d'électron	Halogènes et composés oxygénés.	$3 \cdot 10^{-14}$	C Cl ₄	10^{-12}	$3 \cdot 10^{-9}$	A	Analyse quantitative et qualitative
Mobilité d'électron (indirecte)	gaz permanents	10^{-9}	CO ₂	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-8}$	He	Analyse des gaz permanents
Mobilité d'électron (directe)	gaz permanents et matières organiques	10^{-11}	CO ₂	10^{-13}	$3 \cdot 10^{-10}$	A	Analyse de gaz permanents à grande sensibilité

où

x_i est la fraction molaire du constituant considéré,

Q_i la section efficace d'ionisation du constituant i pour le rayonnement utilisé,

P la pression totale,

T la température,

R la constante des gaz parfaits,

k un coefficient de proportionnalité déterminé par la géométrie de la chambre et l'intensité de la source ionisante.

Le courant collecté est donné par l'expression ci-dessus lorsqu'il n'y a aucune recombinaison ou perte d'ions.

Cette relation impose que la chambre soit petite devant le parcours moyen des particules dans le gaz vecteur à la pression de travail utilisée.

Pour un mélange binaire, gaz porteur (g) et gaz à détecter (i), la relation précédente s'écrit :

$$i = \frac{K P}{R T} \left[x_i Q_i + (1 - x_i) Q_g \right]$$

A pression et température constantes :

$$i = K' Q_g + K' x_i (Q_i - Q_g)$$

$$\text{où } K' = \frac{K P}{R T}$$

Le terme $K' Q_g$ est le courant d'ionisation dû au gaz porteur pur et le terme $K' x_i (Q_i - Q_g)$ est le courant dû à l'introduction d'un soluté dans la chambre.

Cette brusque augmentation (ou diminution) du courant d'ionisation ne dure que le temps pendant lequel le gaz à détecter est présent dans la chambre et apparaît une fois amplifié et enregistré sous la forme d'un pic. L'aire de ce pic est proportionnelle à la quantité $K' x_i (Q_i - Q_g)$ soit :

$$S_i = K'' x_i (Q_i - Q_g) = K'' x_i \Delta Q_i$$

relation proposée par C. H. DEAL [47].

Pour augmenter la sensibilité de l'appareil, on a donc intérêt à ce que le terme ΔQ_i soit le plus grand possible quel que soit le gaz à détecter. Ceci conduit à employer les gaz légers comme gaz porteurs (hydrogène ou hélium).

Lors de la détection de n'importe quel soluté qui aura une section efficace d'ionisation plus élevée que celle de l'hydrogène ou celle de l'hélium, le terme ΔQ_i apparaîtra alors comme maximal.

III - PERTES D'IONS, LIMITES DE SENSIBILITE

Les détecteurs d'ionisation fonctionnant généralement à la pression atmosphérique. Les causes principales des pertes d'ions sont alors la perte par diffusion aux parois et la recombinaison des ions négatifs et des ions positifs. Le taux de recombinaison dépend évidemment de la nature des particules, et aussi de la géométrie de la chambre et de la nature du gaz.

Ainsi, pour une chambre dont les électrodes sont des plans parallèles, distants de d cm où sont produits N paires d'ions par cm^2 et par seconde, le pourcentage de perte d'ions est, d'après J. SHARPE [49].

$$f = \frac{\alpha N d^{2.5}}{6 \mu_+ \mu_- V^{1.5}}$$

où α est le coefficient de recombinaison

μ_+ et μ_- les mobilités respectives des ions positifs et des ions négatifs.

V le potentiel appliqué, et g, un exposant égal à 1 pour l'air ou à 0,5 pour l'argon.

J. SHARPE donne également des relations du même type pour des chambres à symétrie cylindrique ou à symétrie sphérique, relations sensiblement plus complexes mais qui ne changent pas le principe du phénomène.

Une telle relation montre que la perte est d'autant plus faible que le potentiel V est plus grand, et que d est petit, donc que la chambre est petite.

Notons également qu'un autre phénomène peut intervenir, venant limiter encore la sensibilité. Lorsqu'il existe une très grande disparité entre les mobilités des ions des 2 signes (électrons et ions argon positifs par exemple), les électrons libres sont si rapidement collectés à l'anode qu'un excès d'ions positifs se déplaçant plus lentement reste dans la chambre. Cet excès d'ions constitue autour de la cathode une charge d'espace exerçant un potentiel en opposition à celui appliqué à la chambre, (J. SHARPE) et finalement cette charge d'espace limite le fonctionnement de la chambre.

Enfin, les autres facteurs qui interviennent pour limiter la sensibilité de la chambre sont :

- l'efficacité de la méthode d'ionisation utilisée, c'est-à-dire le rapport du nombre de molécules effectivement ionisées au nombre de molécules présentes,
- l'ionisation propre du gaz porteur,
- les possibilités techniques de mesures des faibles courants.

1°) efficacité de la méthode d'ionisation

Il est certain qu'une source ionisante ne parviendra jamais à ioniser totalement le gaz que l'on cherche à détecter. On peut essayer de chercher quelle est la fraction du nombre total de molécules qu'on peut espérer faire passer à l'état d'ions en utilisant une source produisant des particules α par exemple.

Soit une source de ^{239}Pu de 10 μ Curie ; le nombre de particules α émises par seconde dans l'angle 2π est :

$$\frac{10 \times 10^{-6} \times 3,7 \times 10^{10}}{2} = 1,85 \cdot 10^5$$

Si toute l'énergie fournie par l'une de ces particules d'énergie 5,15 MeV est utilisée intégralement à ioniser le gaz, et en estimant à 30 eV l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire d'ions, le nombre maximal de paires d'ions produites par chaque particule α est :

$$\frac{5,15}{30} \cdot 10^6 = 1,7 \cdot 10^5$$

soit, au total, une production de :

$$1,85 \cdot 10^5 \times 1,7 \cdot 10^5 = 3,14 \cdot 10^{10}$$

paires d'ions par seconde.

Remarquons que si le volume de la chambre est de 1 cm^3 , cela correspond à un nombre de molécules de :

$$\frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22,400} = 2,69 \cdot 10^{19}$$

Ce simple rapprochement nous montre tout l'intérêt du choix de la source d'ionisation et la faiblesse des moyens que l'on peut mettre en oeuvre.

2°) Influence du gaz porteur

Rappelons ici les résultats que nous avons établis précédemment, c'est-à-dire qu'on obtiendra la meilleure sensibilité en utilisant un gaz léger comme gaz porteur.

Sa section efficace d'ionisation étant plus faible diminuera le "courant de base" et il en résultera une meilleure réponse pour la détection de n'importe quel soluté.

3°) Mesure des faibles courants

La production et la collection des ions sont de simples processus statistiques et l'écart quadratique moyen de la vitesse de production des ions observables N est $(Nt)^{1/2}$ [44] où t est le temps durant lequel est faite la mesure. La plus petite vitesse de production d'ions détectable est donc $(Nt)^{1/2}$. En fait, ainsi qu'on l'a vu précédemment, il faut tenir compte de l'efficacité E de la source ionisante, et le nombre minimal de molécules observables est alors $\frac{(Nt)^{1/2}}{E}$.

En pratique, les sources font intervenir des fluctuations assez grandes et d'autre part, les amplificateurs (amplificateurs à condensateur vibrant) mesurent difficilement des courants inférieurs à 10^{-15} A (10^4 paires d'ions par seconde).

Malgré cela, les chambres d'ionisation demeurent une des méthodes les plus sensibles de détection.

IV - CHOIX DE LA SOURCE D'IONISATION

Les sources généralement utilisées par les auteurs qui se sont servis d'une telle méthode de détection sont des émetteurs β à basse énergie de l'ordre de 0,5 MeV comme le ^{90}Sr et le ^{147}Pm .

Les émetteurs à faible énergie tritium ou les émetteurs α ne sont généralement pas utilisés à cause du faible parcours de ces particules dans les gaz à la pression atmosphérique.

Toutefois, M. LEFORT [50] a décrit une chambre d'ionisation fonctionnant avec une source α de 240 μ C de polonium en équilibre radioactif avec le RaD et le RaE.

TABLEAU IX

Sources d'ionisation utilisées le plus fréquemment dans les détecteurs

Source	Nature de l'émission	Quant. approx. en mC pour obt. un courant 3.10^{-15} A	Parcours part. dans l'air (cm)	Période (années)	
^{90}Sr	β	10	10^2	25	Argon Sect. eff.
^{147}Pm	β	10	20	2,26	Argon Sect. eff.
^3H	β	20 à 50	0,5 à 1	12,5	Argon Capt. élec.
^{226}Ra	α β	0,03	2,5	1620	Argon mob. élec. (direct)
Ra D	α β γ	0,10	2,0	25	Argon

LOVELOCK [44] cite les sources utilisées le plus fréquemment. Nous avons reproduit tableau (IX) les données de cet auteur.

BOER [46] a même utilisé une source de 25 m Curie de ^{90}Sr dans son détecteur, ce qui implique un certain nombre de mesure de protection.

Dans le détecteur décrit par LOVELOCK [51], le gaz porteur utilisé est l'argon pur. Cet argon est ionisé dans une petite enceinte par des particules ayant un faible parcours (particules α ou β de faible énergie).

R. BERRY [52] a utilisé le détecteur de LOVELOCK en employant l'hélium au lieu de l'argon comme gaz porteur. Il signale qu'une purification soignée du gaz porteur est nécessaire pour l'obtention de bons résultats.

Les travaux de R. LANDOWNE et S. LIPSKY [53] et de J. F. ELLIS et de C. W. FORREST [54] tendent à confirmer ce résultat.

A. R. KARMEN [55] et ses collaborateurs ont modifié le dessin du détecteur, afin que les effets de diffusion soient limités. Ils obtiennent ainsi une sensibilité comparable à celle de BERRY en utilisant de l'hélium commercial.

Nous avons ainsi été amenés à construire une chambre de volume très réduit de façon à pouvoir utiliser une source α de ^{239}Pu , cet isotope étant déjà étudié dans notre laboratoire.

CHAPITRE II

CONSTRUCTION DE LA CHAMBRE D'IONISATION

L'originalité de la chambre que nous avons utilisée tient au fait que son volume est variable, ce qui permet de rechercher les conditions optimales de détection pour une source d'ionisation donnée et un gaz porteur déterminé.

La première chambre que nous avons réalisée est représentée (fig. 36). Elle était construite en laiton et l'isolant était en téflon. L'entrée et la sortie du gaz se faisaient par les orifices A et B indiqués sur le schéma. Nous avons attribué à cette disposition un phénomène de queue observé sur les pics, cette trainée étant due à un temps de séjour trop long dans la chambre.

Nous avons alors été amenés à la construction d'une seconde chambre dans laquelle l'entrée et la sortie du gaz s'effectuent symétriquement, supprimant ainsi le phénomène qui nous avait gêné dans le premier détecteur. Son plan est donné (fig. 37). Cette chambre construite en inox soigneusement poli, était blindée de manière à éviter soigneusement l'influence des charges extérieures.

Son volume est variable grâce à un piston porte source P. D'autre part, l'électrode C est interchangeable, ce qui permet lors d'une variation du volume de la chambre, de modifier la distance de l'électrode à la source en disposant d'un jeu de cathodes de longueurs différentes.

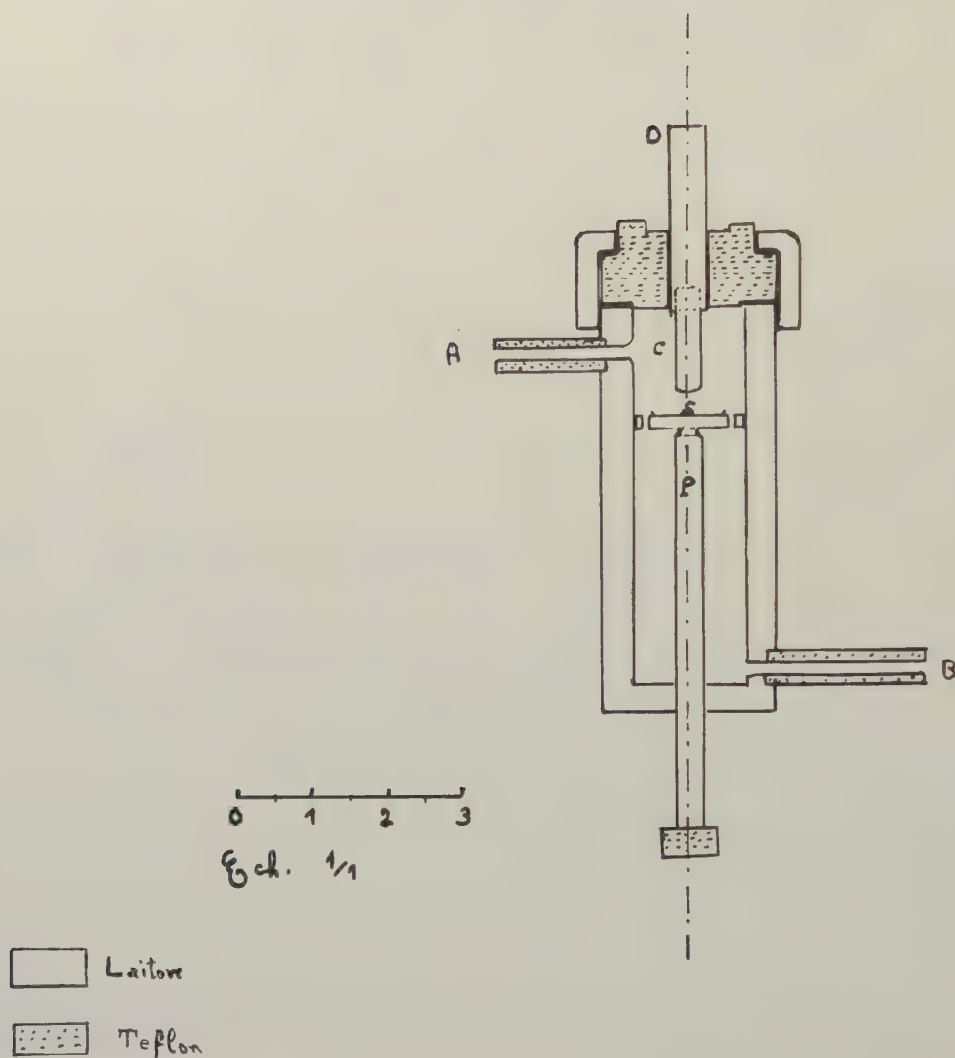
La tension de polarisation est appliquée entre la paroi (pôle +) et la cathode C, car nous avons constaté ainsi que la sensibilité est plus grande qu'avec la polarisation inverse.

Afin de limiter au maximum la charge d'espace dont nous avons précédemment parlé, nous avons adopté des diamètres relativement grands pour la cathode. Le rapport du diamètre de la chambre au diamètre de la cathode est de l'ordre de 5 à 1.

La source est, comme nous l'avons vu, une source de ^{239}Pu de 10 μ Curie placée sur le piston. L'énergie des particules α étant de 5,15 MeV, leur parcours est de l'ordre de 8 cm dans l'hélium à la pression atmosphérique.

Le volume de la chambre étant de l'ordre de 4 cm³ soit une hauteur de 2 cm, nous nous trouverons au début de la trajectoire, où les particules donnent une ionisation constante par unité de longueur (voir chapitre I, paragraphe 2).

Le dispositif d'amplification que nous avons utilisé est indiqué (fig. 38). Il est essentiellement constitué par un condensateur vibrant, et les variations de courant aux bornes de la chambre sont enregistrées, la résistance utilisée étant de 10⁹ ohms.



A : Entrée du gaz

D : Connection avec l'électrometre

B : Sortie du gaz

S : Source radioactive

C : Electrode centrale

P : Piston supportant la source

Fig. 36 - Plan du détecteur d'ionisation

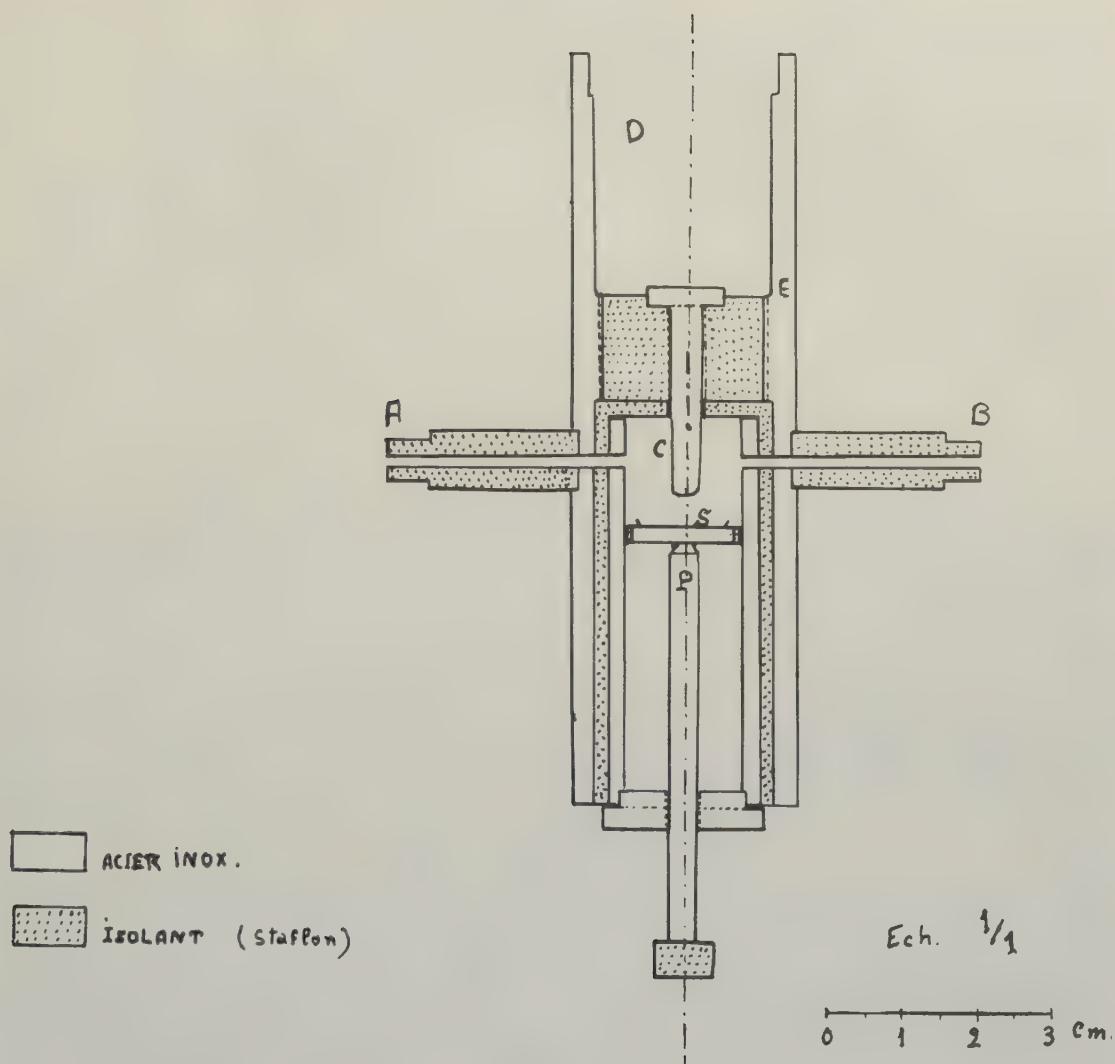


Fig. 37 - Plan du détecteur d'ionisation

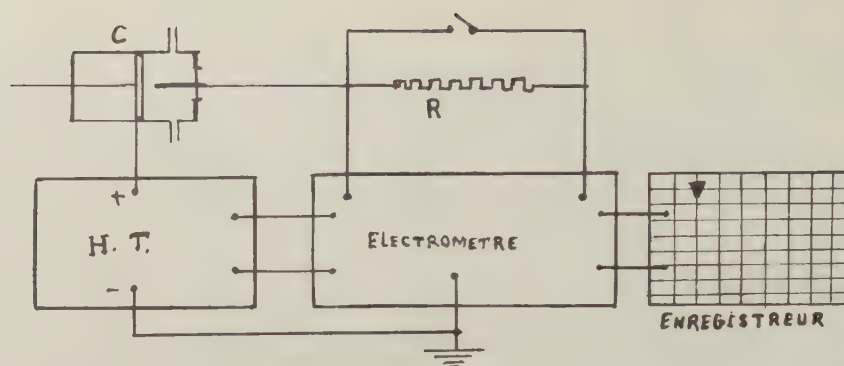


Fig. 38 - Dispositif d'amplification

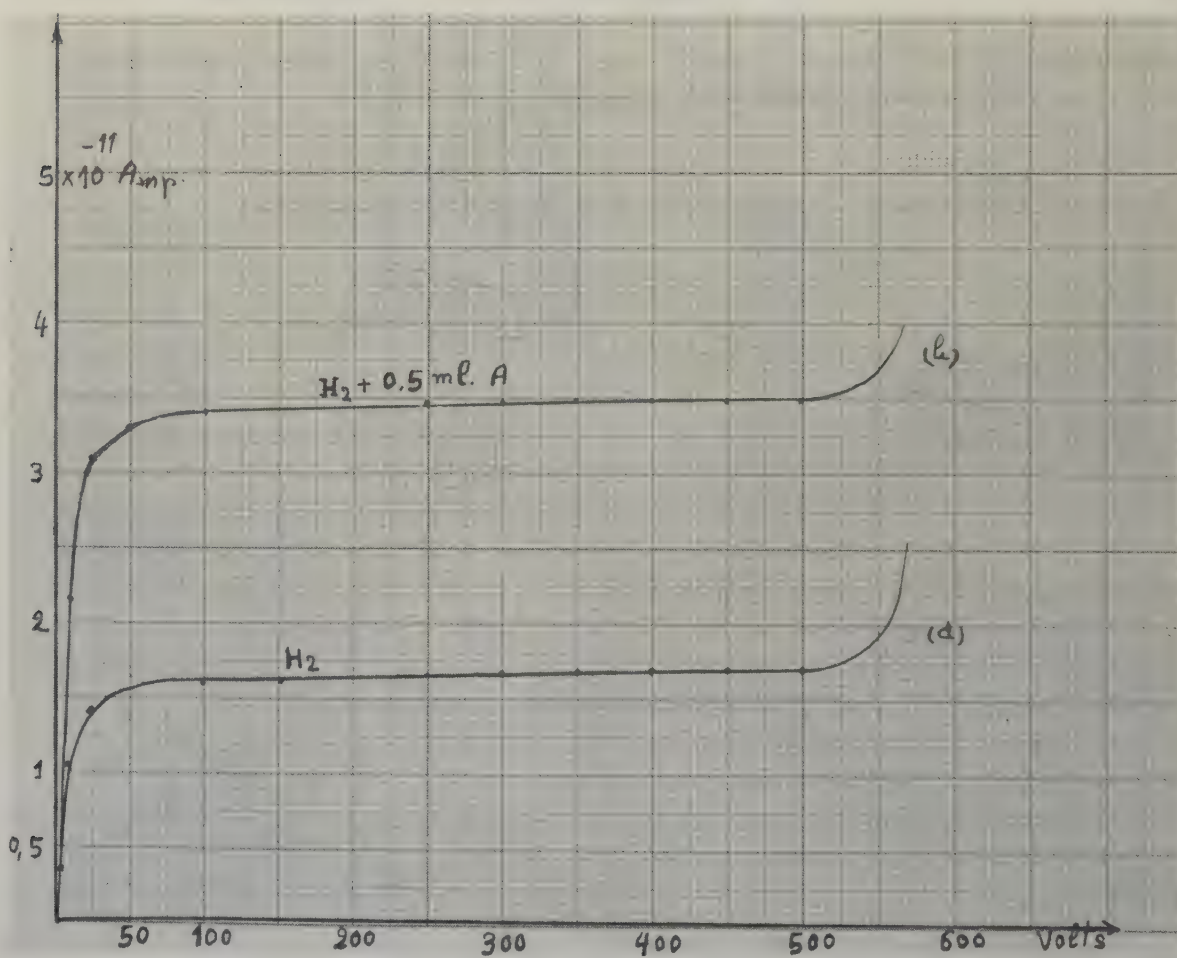


Fig. 39 - Variations du courant d'ionisation en fonction de la tension de polarisation

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I - RECHERCHE DES CONDITIONS MAXIMALES DE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR

1°) Etude des variations du courant d'ionisation en fonction de la tension de polarisation

Nous avons tout d'abord fait varier la tension de polarisation pour étudier comment répondait le détecteur. Le volume de la chambre a été fixé à la valeur moyenne de 3,5 ml. Nous avons tout d'abord utilisé l'hydrogène pur, puis nous avons injecté 0,5 ml d'argon, l'hydrogène étant toujours utilisé comme gaz porteur.

Les résultats sont reportés tableau (X) et la fig. (39) montre ces variations.

L'allure de ces deux courbes est classique. Le palier donnant le courant de saturation a lieu pour une valeur moyenne de la tension de polarisation de 300 V, valeur que nous adopterons dans la suite de notre travail.

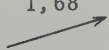
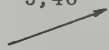
2°) Variations de la réponse du détecteur en fonction du volume de la chambre

Afin d'obtenir une sensibilité maximale, il convient d'adopter un terme moyen entre le volume de la chambre, la distance de la cathode à la source α et la longueur de la cathode.

Cette étude nous a permis de déterminer la meilleure réponse du détecteur en prenant successivement des longueurs d'électrode de 10 - 15 - 20 - 25 - 30 et 35 mm et en faisant varier le volume de la chambre.

TABLEAU X

Variation du courant d'ionisation en fonction de la tension de polarisation

Tension de polarisation	Courant d'ionisation $\times 10^{-11}$ ampères		
	Dans le gaz porteur H_2	Augmentation du courant pour 0,5 ml d'Argon	Courant total pour $H_2 + 0,5$ ml d'Argon
5	0,35 $\pm$ 0,03	0,39 $\pm$ 0,03	0,74
10	1,05	1,11	2,16
25	1,42	1,68	3,105
50	1,56	1,74	3,3
100	1,62	1,75	3,37
250	1,65	1,77	3,42
300	1,67	1,8	3,47
350	1,68	1,8	3,48
400	1,68	1,8	3,48
450	1,68	1,8	3,48
500	1,68	1,8	3,48
600			

Conditions expérimentales

- colonne : gel de silice
- gaz porteur : hydrogène
- débit du gaz porteur : 40 ml/mn
- Température de la chambre : 20° C
- Volume de la chambre : 3,5 ml
- Température de la colonne : 50° C

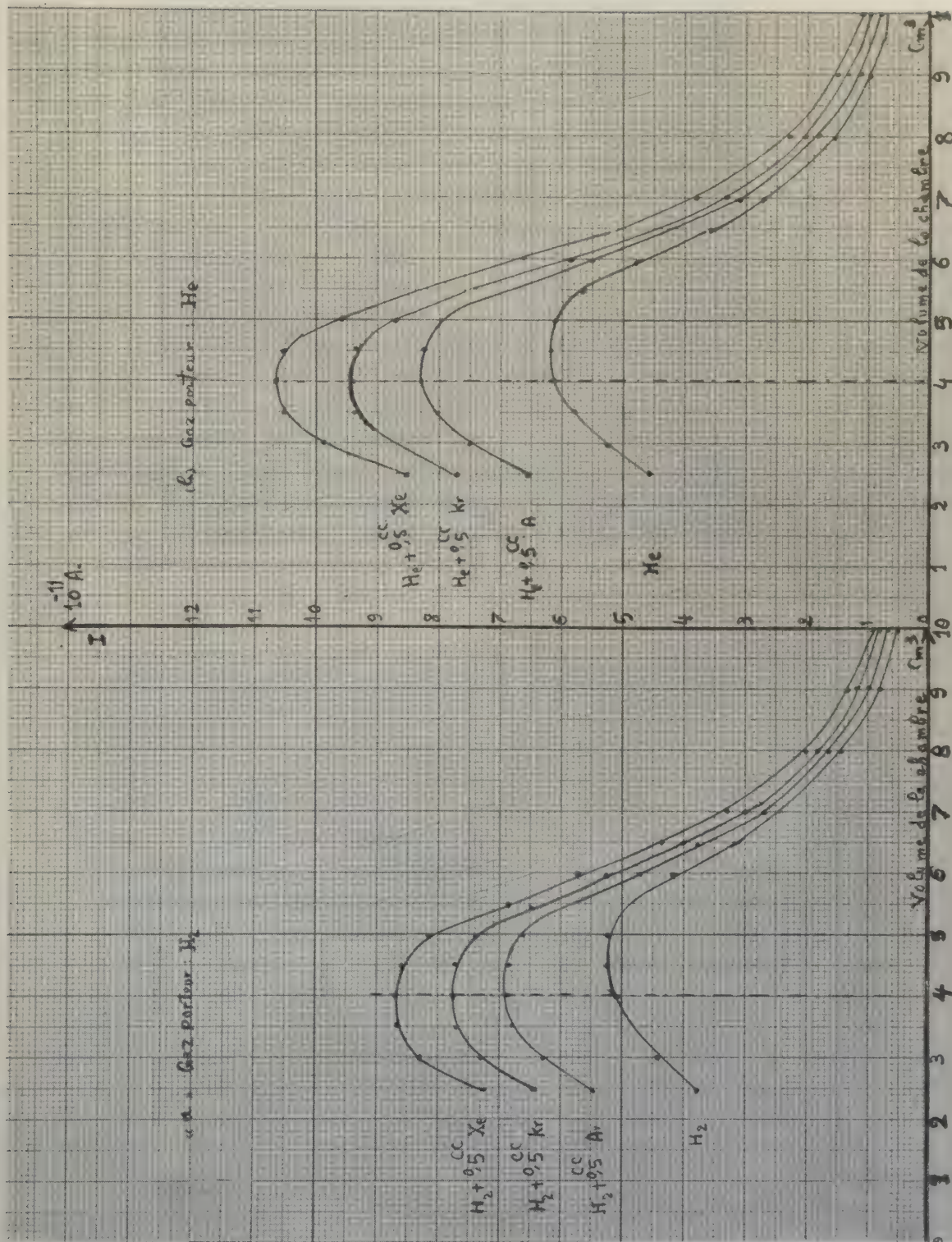


Fig. 40 - Variations du courant d'ionisation avec le volume de la chambre ; Gaz porteur : hélium

TABLEAU XII

Variations du courant d'ionisation avec le volume de la chambre
Gaz porteur : Hélium

Volume de la chambre ml	Courant de base dans l'hélium ($\times 10^{-11}$ A)	Augmentation du courant ($\times 10^{-11}$ A) pour une injection de 0,5 ml de		
		Argon	Krypton	Xenon
10	0,08 $\pm$ 0,03	0,15 $\pm$ 0,03	0,25 $\pm$ 0,03	0,35 $\pm$ 0,03
9	0,1	0,2	0,3	0,4
8	1,6	0,35	0,4	0,5
7	2,75	0,45	0,7	0,9
6	4,7	1	1,4	1,85
5	6,1	1,9	2,6	3,4
4,5	6,2	2,1	3,2	4,4
4	6,1	2,2	3,3	4,65
3,5	5,8	2,2	3,4	4,65
3	5,3	2,2	3,4	4,65
2,5	4,5	2,0	3,1	4,0

TABLEAU XIII

Variations du courant d'ionisation en fonction de volume d'échantillon injecté

Gaz injecté	Hauteur des pics (en mV) pour des échantillons de volume				
	0,2 cm ³	0,5 cm ³	1 cm ³	2 cm ³	5 cm ²
Ne	5 $\pm$ 0,5	9 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1	30 $\pm$ 1	68 $\pm$ 1
CH ₄	10 $\pm$ 1	19	32	54	110 $\pm$ 3
CO	10	19	31,5	55	115
N ₂	9,5	18	31	55	118
O ₂	11,5	22	37,5	67	140
A	11	21	36	65	142
CO ₂	12	21,5	33,5	54	104
Kr	18	31,5	52	92	196,5
Xe	24	44	68	114 $\pm$ 3	234

II - ETALONNAGE DU DETECTEUR

Pour vérifier la réponse du détecteur à des injections de quantités connues de divers échantillons, nous avons mesuré tout d'abord la hauteur des pics correspondants.

L'ensemble des résultats expérimentaux est groupé dans le tableau (XIII), l'étalonnage ayant été fait pour les gaz Ne - A - N₂ - O₂ - CO - CO₂ - CH₄ - Kr et Xe sur colonne de gel de silice en utilisant l'hélium comme gaz porteur avec un débit de 40 ml/mn.

Le diagramme [41] traduit ces variations. Nous remarquons que, lorsque l'échantillon injecté a un volume faible, les variations sont linéaires. Lorsque le volume de l'échantillon augmente, la réponse s'écarte de la linéarité. Ceci peut venir du fait qu'une grande quantité de gaz sort de la chambre sans avoir été ionisée et le courant tend vers une limite quand l'échantillon emplit la chambre.

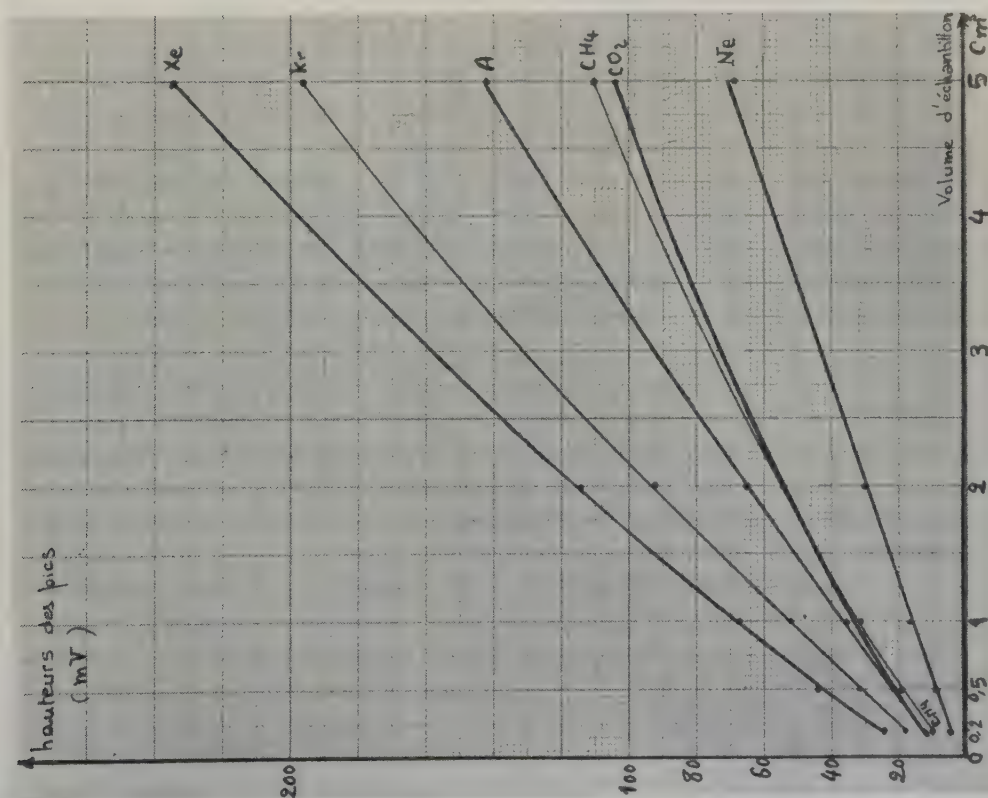


Fig. 41 - Hauteur des pics

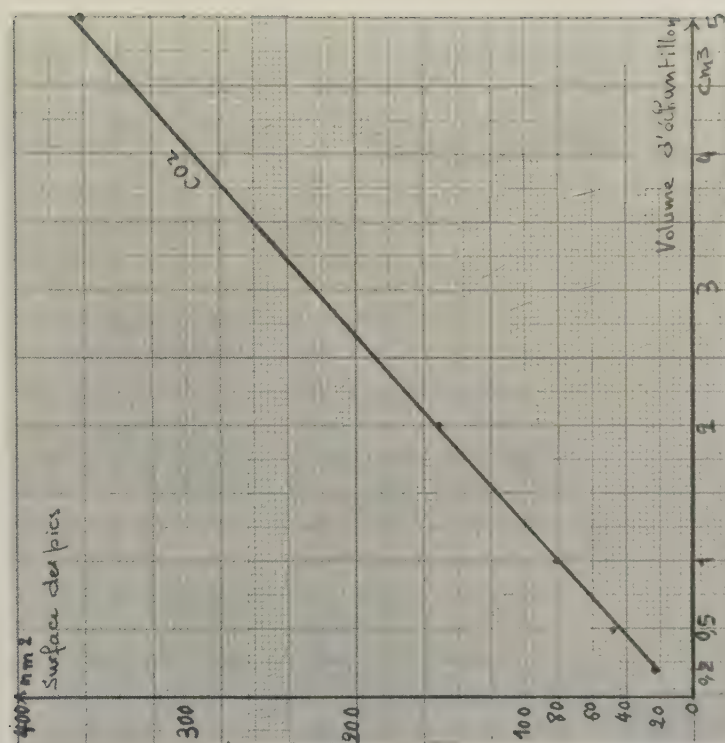


Fig. 42 - Surface des pics

Seul le gaz carbonique s'écarte de cette loi, même quand le volume injecté reste petit.

En fait, l'augmentation du temps de passage d'un échantillon dans la chambre se traduit par une augmentation de la largeur du pic correspondant. Il est donc plus correct de mesurer les surfaces, au lieu des hauteurs, dès que la largeur du pic devient appréciable.

La figure (43) donne les enregistrements relatifs au gaz carbonique et la (fig. 42) représente la variation de la surface des pics en fonction du volume de l'échantillon. La variation est cette fois beaucoup plus proche de la linéarité.

Rappelons que DEAL (voir page 65) écrivait une relation de proportionnalité entre surface du pic et fraction molaire du composé à détecter.

$$S_i = k \cdot x_i \cdot \Delta Q_i$$

Ainsi, la réponse de la chambre d'ionisation que nous avons utilisée est bien proportionnelle à la quantité du soluté à détecter présente dans le gaz porteur.

Remarquons que les sections efficaces d'ionisation pour les α du ^{239}Pu se classent comme les surfaces des pics, et que la seule disposition des courbes de la figure 41 donne un renseignement sur les grandeurs relatives de ces sections efficaces.

III - APPLICATION A DES MESURES QUANTITATIVES

De la relation

$$S_i = k \cdot x_i \cdot \Delta Q_i$$

on tire :

$$x_i = \frac{S_i}{k \cdot \Delta Q_i}$$

et un calcul analogue à celui développé dans la première partie de notre travail nous conduit à écrire :

$$P_i (\%) = \frac{100 S_i}{S_i \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_1} + \dots + S_i \dots + \dots S_n \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_n}}$$

Les termes correctifs $\frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_1} \dots$ peuvent être évalués en remarquant que :

$$\frac{S_i}{S_n} = \frac{x_i}{x_n} \cdot \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_n}$$

et

$$\frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_n} = \frac{S_i}{S_n} \cdot \frac{x_n}{x_i}$$

Si on fait des injections en quantités égales de chacun des composants purs ($x_i = x_n$) les rapports $\frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_n}$ sont égaux aux rapports des surfaces $\frac{S_i}{S_n}$.

Nous avons mesuré ces coefficients de correction pour les gaz argon, krypton et xénon en faisant des injections de 0,2 ml, sur colonne de gel de silice et avec l'hélium comme gaz porteur (débit 50 ml/mn). Ces coefficients sont reportés ci-après :

$$\begin{array}{lll} \frac{\Delta Q_A}{\Delta Q_{Kr}} = 0,675 & \frac{\Delta Q_{Kr}}{\Delta Q_A} = 1,480 & \frac{\Delta Q_{Xe}}{\Delta Q_A} = 2,380 \\ \frac{\Delta Q_A}{\Delta Q_{Xe}} = 0,420 & \frac{\Delta Q_{Kr}}{\Delta Q_{Xe}} = 0,622 & \frac{\Delta Q_{Xe}}{\Delta Q_{Kr}} = 1,604 \end{array}$$

La figure 44 montre une analyse chromatographique d'un mélange de 4 gaz, argon, krypton, xénon et gaz carbonique en quantités voisines, sur colonne de gel de silice de longueur 4 mètres et à température de 0° C. Le résultat a été simultanément enregistré par la méthode catharométrique et avec notre détecteur d'ionisation. Ces enregistrements ayant été effectués avec une même atténuation montrent la plus grande sensibilité du détecteur d'ionisation.



Fig. 43 - Réponse du détecteur pour des échantillons de gaz carbonique
 Gaz porteur : H_2 ; Adsorbant : gel de silice ; Débit du gaz porteur : 25 ml/mn ; Température de la colonne : 50° C

La figure (45) montre le résultat de l'analyse d'un mélange par parties égales de trois gaz : argon, krypton et xénon. L'analyse est toujours enregistrée par les deux méthodes précédentes. La composition calculée du mélange est :

- par la méthode d'ionisation

$$P_A = 33,7 \%$$

$$P_{Kr} = 33,1 \%$$

$$P_{Xe} = 33,1 \%$$

- par la méthode catharométrique

$$P_A = 31,7 \%$$

$$P_{Kr} = 30,6 \%$$

$$P_{Xe} = 37,4 \%$$

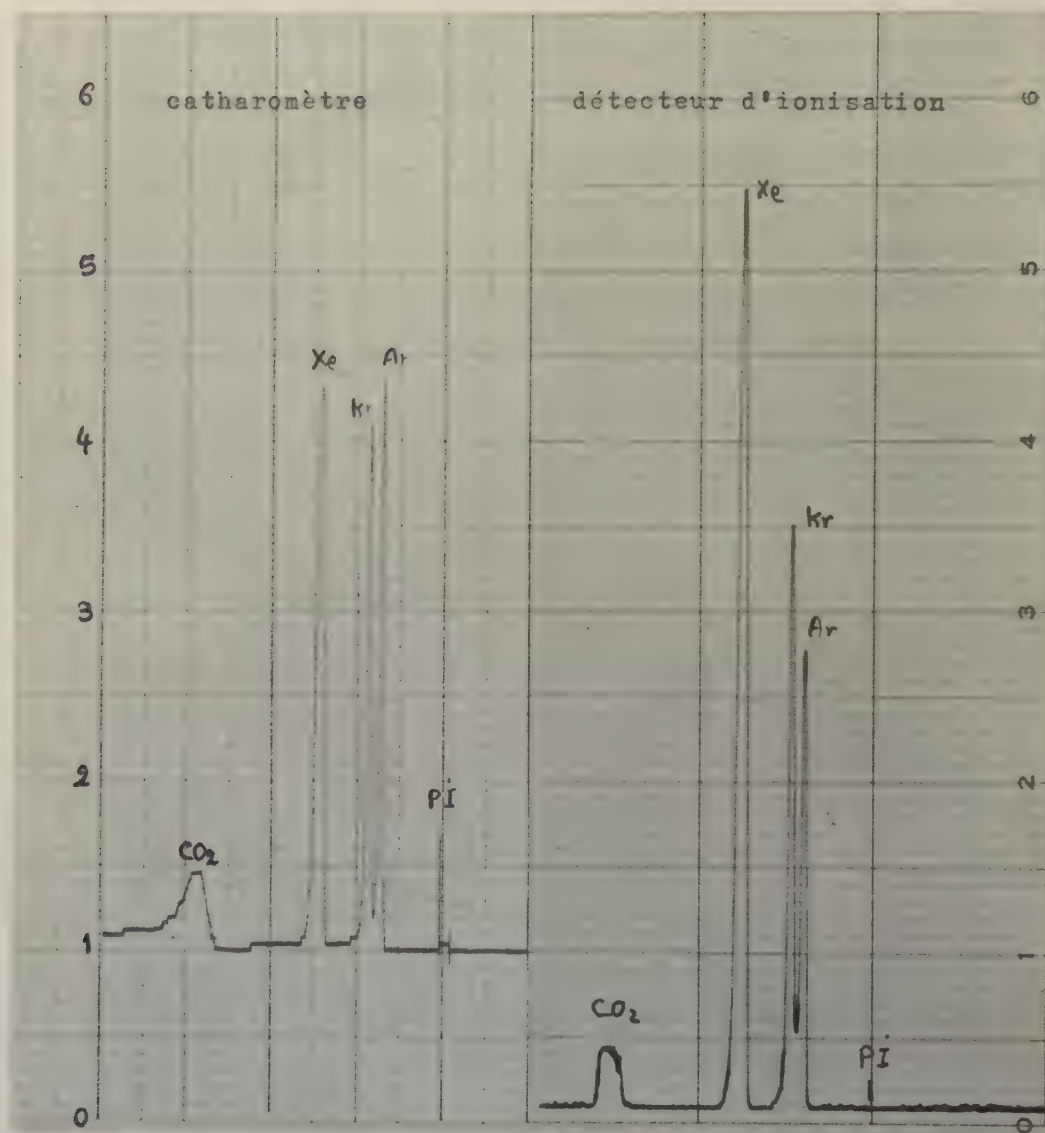


Fig. 44 - Analyse chromatographique du mélange de gaz : A - Kr - Xe - CO₂

La comparaison de ces chiffres montre que la méthode d'ionisation donne des résultats beaucoup plus proches de la réalité que le catharomètre. Ceci provient d'une part de l'erreur relative commise sur la mesure des surfaces qui est plus faible dans le cas du détecteur d'ionisation, et d'autre part, du fait que le catharomètre réagit plus qu'il ne le devrait au xénon, (en remarquant toutefois que les termes correctifs ont été mesurés dans le cas de la chambre d'ionisation tandis qu'ils ont été calculés à priori pour le catharomètre).

Rappelons ici que les conductivités thermiques du Kr et du Xe sont respectivement $2,12 \times 10^{-5}$ et $1,23 \times 10^{-5} \text{ cal} \times \text{cm}^{-1} \times \text{sec}^{-1} \times \text{deg}^{-1}$, et que par conséquent leurs pics devraient être pratiquement identiques. Nous avons vérifié par ailleurs que la réponse pour le xénon était toujours supérieure à celle du Kr. Ce phénomène pourrait être attribué à la désorption trop étalée du xénon. Nous avons remarqué par ailleurs que le gaz carbonique présentait ce même inconvénient, inconvénient qui n'intervient pas avec la chambre d'ionisation puisqu'un étalonnage a été fait en établissant la correction d'après la réponse directe de l'appareil.

Un autre exemple d'analyse quantitative est donnée (fig. 46) où nous avons réalisé la séparation de 0,2 ml d'argon, krypton et xénon en proportions respectives 1/4, 1/2, 1/4 dans les mêmes conditions que précédemment.

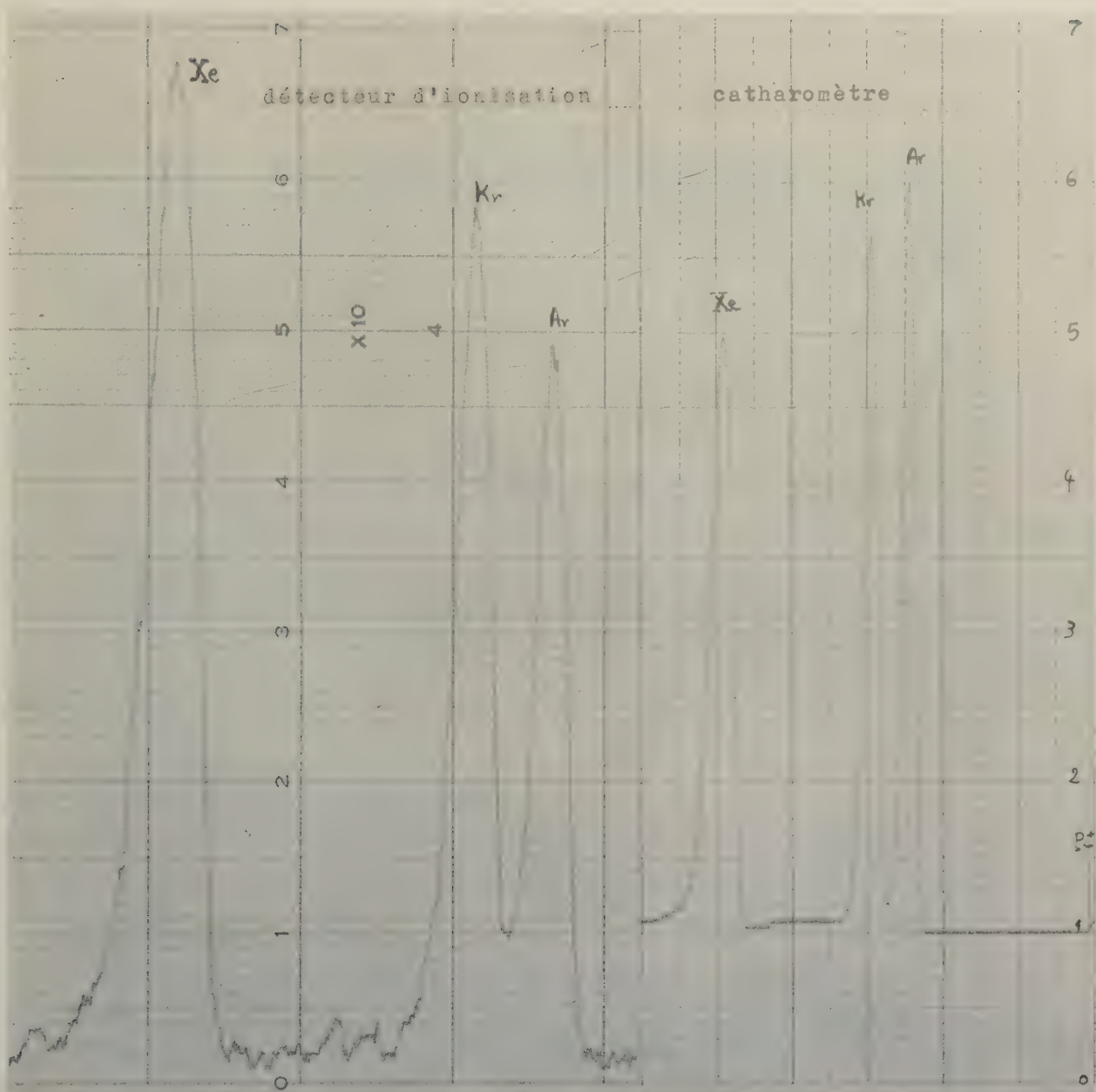


Fig. 45 - Analyse chromatographique du mélange des gaz : A - Kr - Xe

Le résultat de l'analyse donne la composition suivante :

$$P_A = 24,2 \% \quad P_{Kr} = 50,8 \% \quad P_{Xe} = 25,0 \%$$

En résumé, nous pouvons dire que le détecteur d'ionisation que nous avons réalisé s'est montré plus sensible que le catharomètre que nous avons utilisé au cours de la 1^{ère} partie de notre travail. D'autre part, le dispositif ne semble pas avoir atteint la limite de ses possibilités, la résistance aux bornes de laquelle est mesurée la tension étant de $10^9 \Omega$ et pouvant être encore augmentée.

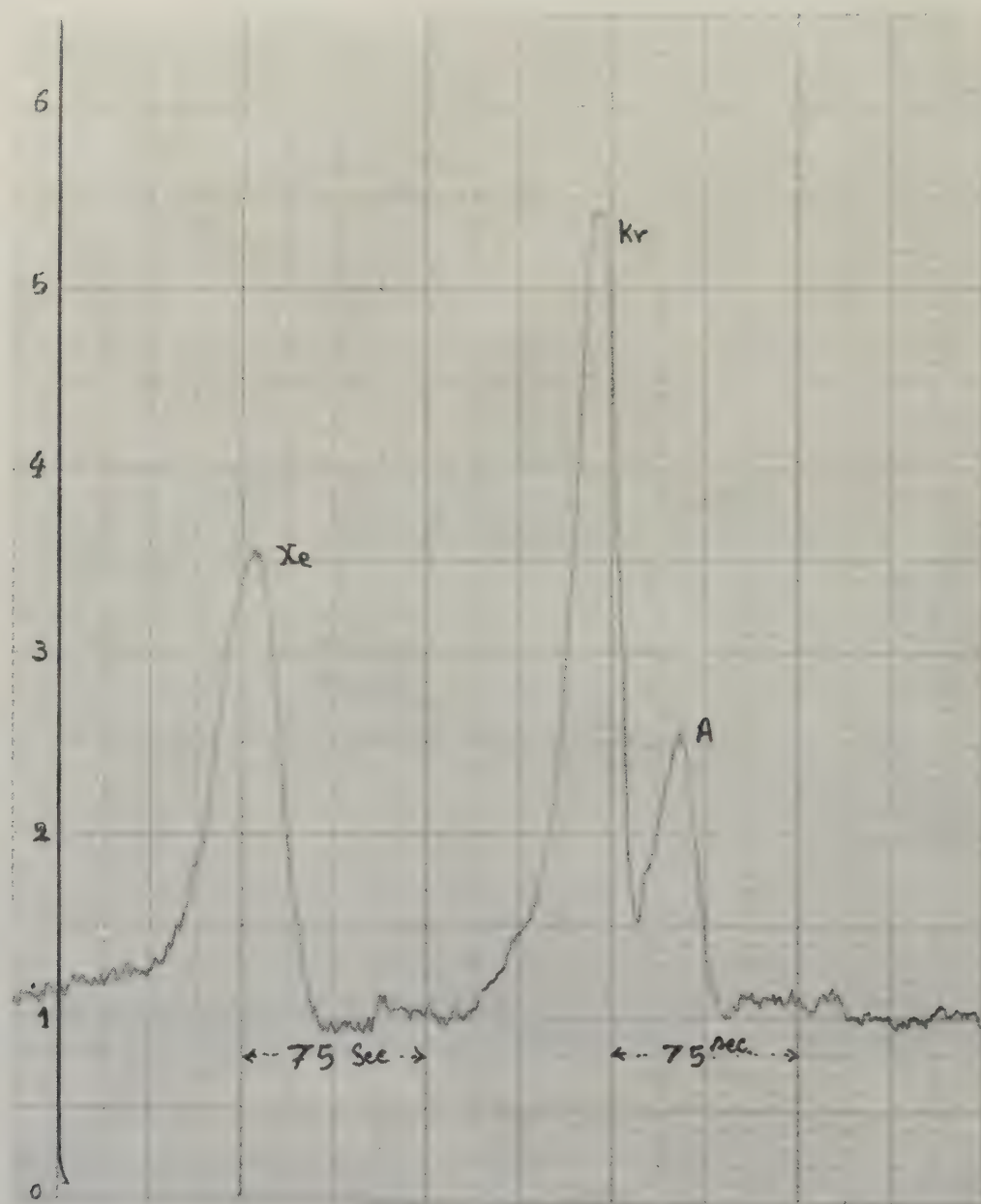


Fig. 46 - Analyse chromatographique du mélange des gaz : A - Kr - Xe ; Détecteur d'ionisation

CONCLUSIONS

Nous avons d'abord recherché les conditions expérimentales optimales permettant la séparation par la chromatographie gaz-solide des composés suivants :

He, H₂, Ne, Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, CO₂, CH₄, CO

Nous avons réussi à effectuer les séparations de chacun de ces gaz en utilisant un adsorbant approprié.

Les températures d'ébullition et les diamètres moléculaires semblent être des facteurs déterminant l'ordre de désorption des constituants d'un mélange gazeux.

A partir de ces résultats, nous avons essayé de réaliser une analyse quantitative en faisant intervenir les sensibilités calculées théoriques du détecteur. Ceci permet en particulier une estimation quantitative quel que soit le gaz porteur utilisé.

Toutefois, la mesure de surface des pics limite la sensibilité de la méthode.

Enfin, l'étude d'un nouveau détecteur d'ionisation nous a permis d'obtenir une réponse supérieure à celle obtenue avec le catharomètre.

Nous avons décrit ce dispositif qui utilise l'ionisation produite par les particules α émises par du ²³⁹Pu.

L'étalonnage a montré que la réponse, ainsi que le laisse prévoir la théorie, est bien linéaire.

Les estimations quantitatives pourraient être plus précises que celles obtenues avec le détecteur thermique.

Tout ce travail a été réalisé avec des gaz non radioactifs.

Nous pensons que les résultats qu'il contient peuvent permettre ultérieurement une séparation et un dosage dans le cas d'une contamination radioactive accidentelle ou contrôlée de l'atmosphère.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. I. M. KEULEMANS - Gas chromatography Second printing Reinhold Publishing Corporation New-York p. 185 1957.
- [2] K. KREJČÍ - K. TESÁŘÍK et J. JANÁK - "Rapid chromatography separation and détermination of helium, neon, hydrogen and nitrogen, krypton, methane mixtures and determination of argon in the presence of oxygen at room temperature" A symposium held under the auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America - June 1959 - publié en 1961.
- [3] A. T. JAMES et A. J. P. MARTIN - Biochem J. 50 679 1952.
A. T. JAMES et A. J. P. MARTIN - Analyst. 77 915 1952.
- [4] P. CHOVIN et J. LEBBE - Chromatographie en chimie organique et biologique (publié sous la direction de E. LEDERER) 1^{ère} édition Masson et Cie Paris I p. 239 1959.
- [5] A. I. M. KEULEMANS - Gas chromatography - Second printing Reinhold publishing Corporation New-York - p. 103 1957.
- [6] J. JANÁK - Annals New-York Academy of Sciences 72 606 1959.
- [7] R. M. BARRER - Discuss. Faraday Soc. 7 135 1949.
- [8] J. JANÁK - Erdöl U Kohle 10 442 1957.
- [9] F. T. EGGERTSEN, H. S. KNIGHT, S. GROENNINGS - Anal. Chem. 28 303 1956.
- [10] J. JANÁK - Chem. listy 47 464, 817, 1184, 1953 a Collection Czechoslov. Chem. Commun. 18 798 19 684 19 917 1953 b.
- [11] P. CHOVIN - Chromatographie en chimie organique et biologique publiée sous la direction de E. LEDERER - 1^{ère} édition Mason et Cie Paris I p. 296 1959.
- [12] F. VAN DE CRAATS - Anal. Chim. Acta 14 136 1956.
- [13] M. DIMBAT, P. E. PORTER et F. H. STROSS - Anal. Chem. 28 290 1956.
- [14] J. H. GRIFFITHS, D. JAMES et C. PHILLIPPS - Analyst. 77 897 1952.
- [15] D. H. JAMES et C. PHILLIPPS - J. Chem. Soc. 1600 1953.
- [16] P. CHOVIN - Bull. Soc. Chim. de France 2 83 1957.
- [17] A. I. M. KEULEMANS - Gas chromatography - second printing Reinhold Publishing Corporation New-York p. 79 1957.
- [18] W. A. WISEMAN - Annals New-York Academy of Sciences 72 685 1959.
- [19] W. A. WISEMAN - Nature 183 1321 1959.
- [20] P. CHOVIN et J. LEBBE - Chromatographie en chimie organique et biologique (publié sous la direction de E. LEDERER) 1^{ère} édition Masson et Cie Paris I p. 308 1959.
- [21] N. H. RAY - Nature 162 1663 1958.
- [22] M. R. HOARE et J. H. PURNELL - Research London 8 S. 41 1955.
- [23] M. R. HOARE et J. H. PURNELL - Trans. Far. Soc. 52 222 1956.

- [24] H. GUERIN - Traité de manipulation et d'analyse des gaz 1^{ère} édition Masson et Cie Paris p. 167 et p. 176 1952.
- [25] N. MELLOR - "Factors affecting katharometer sensitivity and column efficiency in vapour phase partition chromatography." Symposium on vapour phase chromatography - Institute of Petroleum LONDON May/June 1956.
- [26] R. AUBEAU et L. CHAMPEIX - J. chromatog. 6 209 1961.
- [27] D. H. SZULCZEWSKI et T. HIGUCHI - Anal. Chem. 29 1541, 1957.
- [28] J. JANÁK - Annals New-York Academy of Sciences 72 731 1959.
- [29] R. S. PORTER et J. H. JOHNSON - Anal. Chem. 33 1152, 1961.
- [30] MOELWYN-HUGUES - Physical Chemistry - 2^{ème} édition Pergamon Press p. 596 1947.
- [31] CHAPMAN and COWLING - The mathematical theory of non uniform gases p. 225 et p. 229 - Cambridge 1939.
- [32] Hand-Book of Chemistry and Physics 42^{ème} édition p. 3392 1960, 61.
- [33] A. I. M. KEULEMANS - Gas chromatography - 2^{ème} printing Reinhold Publishing Corporation New-York p. 85 1957.
- [34] B. A. SCOTT et A. G. WILLIAMSON - Nature 183 1323 (1959).
- [35] M. EDEN, A. KARMEN et J. L. STEPHENSON - Nature 183 1322, 1959.
- [36] H. A. DAYNES - Gas analysis by measurement of thermal conductivity, London 1933.
- [37] P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie Paris 1 p. 1040, 1056.
- [38] C. DUVAL - L'air - 1^{ère} édition Presses Universitaires de France - Paris p. 112, 1963.
- [39] N. BRENNET et L. ETTRE - Anal. Chem. 31, 1815, 1959.
- [40] S. A. GREENE - Anal. Chem. 31, 480, 1959.
- [41] G. S. VISARD et A. WYNNE - Chem. et Ind. 196, 1959.
- [42] E. W. LARD et R. C. HORN - Anal. Chem. 32, 878, 1960.
- [43] M. WILKINS et J. D. WILSON - A. E. R. E. C/R 2809, 51 p. 1959.
- [44] J. E. LOVELOCK - Anal. Chem. 33, 162, 178, 1961.
- [45] D. POMPEO, J. W. OTVOS - U. S. Patent 2, 641, 710 1953.
- [46] H. BOER - "A comparison of Detection Methods for Gaz chromatography including Detection by Beta Ray Ionization" Symposium on vapour phase chromatography - Institute of Petroleum London May-June 1956.
- [47] C. H. DEAL, J. W. OTVOS, V. N. SMITH and P. S. ZUCCO - Anal. Chem. 28, 1958 1956.
- [48] J. A. OTVOS, D. P. STEVENSON - Am. Chem. Soc. 78, 546, 1956.
- [49] J. SHARPE et D. TAYLOR - Mesure et Détection des Rayonnements Nucléaires (Trad. Française) Dunod Paris p. 221, 1958.
- [50] M. LEFORT - Bull. Soc. Chim. de France 2 239 1960.
- [51] J. E. LOVELOCK - Nature 185, 49, 1960.
- [52] R. BERRY - Nature 188, 579 1960.
- [53] R. LANDONNE et S. LIPSKY - Nature 189, 571 1961.
- [54] J. F. ELLIS et C. W. FORREST - Anal. Chim. Acta. 24, 329, 1961.
- [55] A. R. KARMEN, L. GIUFFRIDA et R. L. BOWMAN - Nature 191, 906, 1961.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"EMPLOI DES SOLIDES EN DOSIMETRIE X ET ETUDE PARTICULIERE DE L'EMPLOI
DE PLEXIGLASS ET DES VERRES AU PHOSPHATE D'ARGENT".

Vu et approuvé :

Paris, le 5 juin 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 118 - 1964

